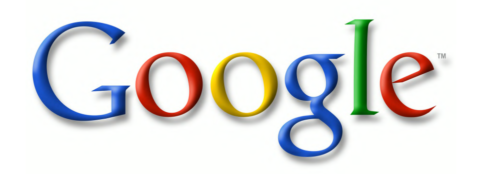
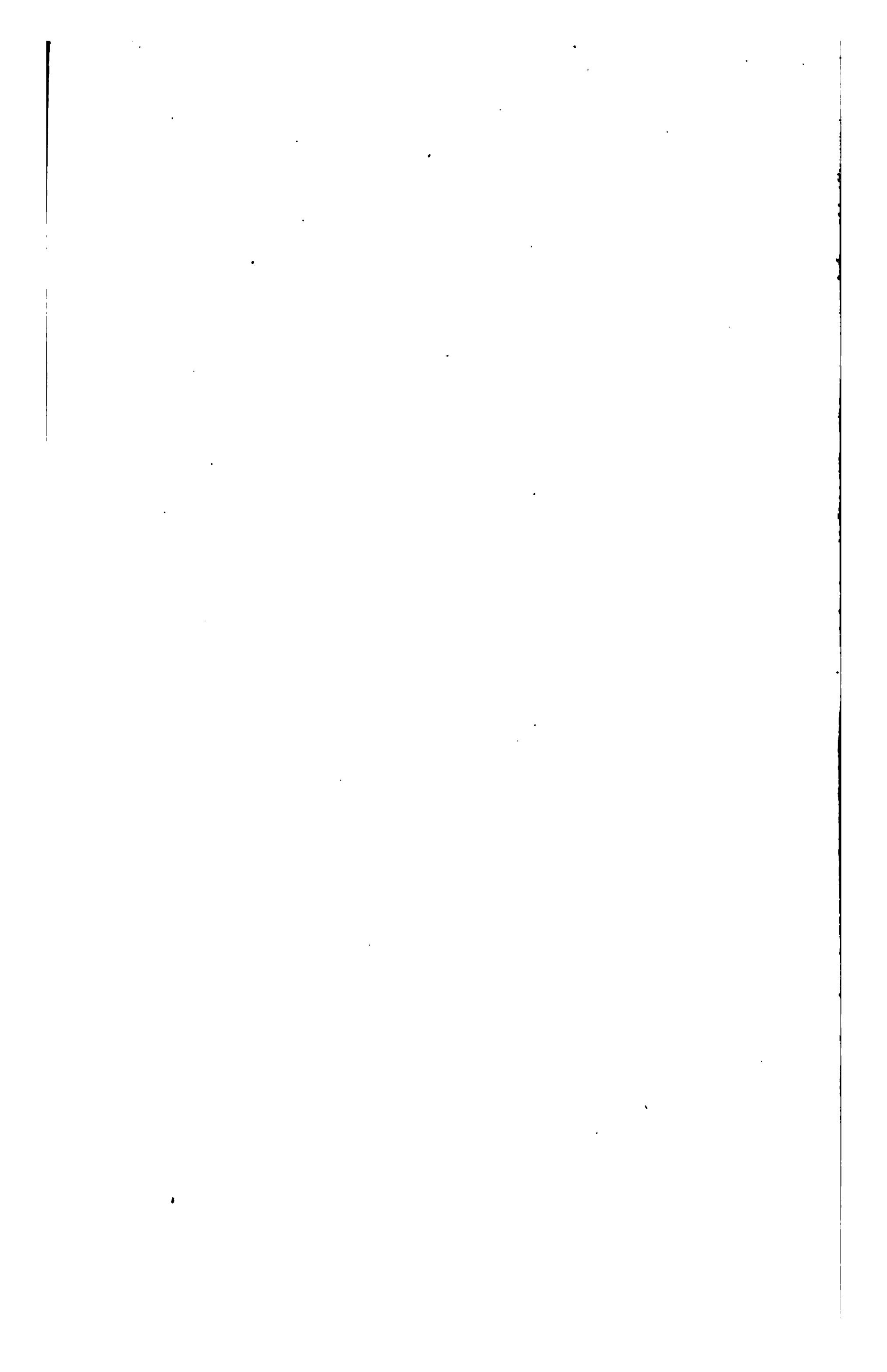



SEAL·OF·THE·UNIVERSITY·OF·CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
·1868·





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXVI.		Band LXXXIV.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und ***Justus Liebig.***

(Mit drei lithographirten Tafeln.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Band XLIX.

(Mit drei lithographirten Tafeln.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

Inhaltsanzeige des XLIX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Röstung organischer Körper; von Freih. v. Reichenbach . . . 1

Ueber die Destillationsproducte der Meconsäure; von J. Stenhouse . . . 18

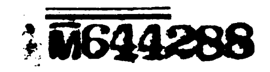
Chemische Untersuchung einiger fumarsauren Salze und der Constitution der Fumarsäure; von Theodor Rieckher 31

Ueber Maleinsäure, Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung ihrer wichtigsten Salze; von Dr. Ph. Büchner, jun. 57

Ueber die Zersetzung des benzoësauren Ammoniaks durch die Wärme; von Dr. H. Fehling 91

Ueber den Einflufs des Guanodünger auf die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen; von Dr. A. Vogel, jun. 98

Aufruf an die Mitglieder und Ehrenmitglieder des norddeutschen Apotheker-Vereins 100



Zweites Heft.

	Seite
Chemisch-physiologische Untersuchung über die Flechten; von W. Knop	103
Neue Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Werthes der Pottasche und Soda, der Säuren und des Braunsteins; von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will	125
Ueber die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen; von Prof. Dr. Fehling	154
Ueber die flüchtigen Säuren der Butter; von Joseph Ud. Lerch	212
Analyse des Mineralwassers zu Driburg; von F. Varrentrapp	231
Ueber die Darstellung des Palladiums; von William John Cock	236
Ueber falsche Sternschnuppen; von Dr. Hermann Hoffmann	240
Ueber den Mannit-Gehalt des Agaricus pipperatus; von der Red.	243
Notiz über das Chamillenöl; von W.	243
Bereitung der Benzoësäure; von W.	245
Notiz über die Zusammensetzung der Kartoffelasche; von Dr. A. Vogel jun.	245

Drittes Heft.

Ueber Allotropie bei einfachen Körpern, als eine der Ursachen der Isomerie bei ihren Verbindungen; von Jacob Berzelius	274
Ueber das steinkohlenführende Terrain der Toscanischen Maremma; von R. Bunsen	264
Einwirkung des Chlors auf chromsaures Kali; von Ed. Fremy	274

Seite

Ueber die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Unterchungen und über die Anforderungen, welche von Seiten des Richters an ihn gemacht werden können; von Dr. Fresenius 275

Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen; von Dr. R. Fresenius u. Dr. L. v. Babo . . . 287

Untersuchung einer Art Gährung; hervorgebracht in Kartoffelkleyen; von E. A. Scharling 313

Einige Versuche über Amylum; von E. A. Scharling 315

Physiologisch-chemische Untersuchungen; von C. Enderlin, Dr. med. 317

Notiz über einige gepaarte Verbindungen der Chlorkohlenstoffe; von Dr. H. Kolbe in Marburg 339

Chemische Untersuchung der Muskeln eines Alligators, von Schlofsberger, Dr. med. 341

Einfacher Apparat zum Formen des Phorsphors; von Seubert . . 346

L. v. Babo's Quecksilberventil 349

Camphor, ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Bernstein; von O. Doepping 350

Notiz über das Nicotin; von Melsens 353

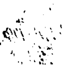
Ueber den Buttersäureäther; von Wöhler 359

Der Geruch des Castoreums; von Wöhler 360

Warnung; v. Wöhler 361

Erklärung; von R. W. Bunsen 362

Nachträgliche Bemerkung zu obiger Erklärung; von J. L. 363



Druckfehler.

S. 245 Z. 5 v. o. lies: Proportionen statt Portionen.
„ 264 „ 15 „ „ „ Terrain statt Terrein.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Röstung organischer Körper;

vom *Freiherrn von Reichenbach.*

Der trocknen Destillation parallel läuft eine andere ähnliche Umbildung organischer Körper: *die Röstung.*

Jene begreift die Veränderungen in der Zersetzungshitze bei *Abwesenheit atmosphärischer Luft*, diese bei *Anwesenheit* und Mitwirkung derselben.

Die Chemie hat dieses grofse Feld von Erscheinungen bis jetzt ihren Prüfungen nicht unterzogen. Die hier einschlagenden Untersuchungen müssen voraussichtlich weit umfassend und schwierig werden, und nur schüchtern versuche ich es, den Fufs auf ein unbekanntes Gebiet zu setzen und die ersten Schritte darauf zu thun.

Indem es alle organischen Körper umfafst, mufs sein Inhalt nothwendig von mannigfaltigem und vielseitigem wissenschaftlichen Belange seyn; aber auch der praktische Werth liegt in manchen Beziehungen sehr nahe. Es schliefst unter andern einen grofsen Theil der Veränderungen in sich ein, welche die Nahrungsmittel erleiden, indem sie zu Speisen zubereitet werden, der Droguen, indem sie die Verarbeitung zu Arzneien empfangen, und zahllose Verrichtungen in der Landwirthschaft, den Gewerben etc. Die Ergebnisse der hieher gerichteten Arbeiten können also fruchtbringend werden, wenn es gelingt, der Natur

auf der Spur ihres verborgenen Wirkens glücklich nachzukommen.

Die Röstung als Hauptbegriff im weitern Sinne, zerfällt in einige subordinirte Begriffe: a) Wenn organische Körper der Wirkung des *freien* Feuers unmittelbar bis zu einem gewissen mäfsigen Grade ausgesetzt werden, so heifst diefs *das Braten.* Man bratet Fleisch am Spiefse an der Flamme, Kastanien im Glutfeuer, Kartoffeln in glimmender Asche. — b) Wenn zwischen den organischen Körper und das Feuer ein Zwischenkörper, etwa ein offenes Blech, geschoben wird, so nennt man diefs im engeren Sinne *das Rösten*, roos machen; man röstet Kaffe in der Trommel, Mehl in der Pfanne, Zucker in der Schüssel. — c) Wenn diefs in verschlossenen Gefäfsen geschieht, so tritt aufser der Luft auch noch Wasserdampf in Mitwirksamkeit, den der feuchte Körper in der Hitze selbst entläfst, und dann bezeichnet man es mit dem Ausdrucke *Backen;* Brot backt man im Ofen, Torten in metallenen Formen, Zuckerwerk, Butter- und Hefenteig in Röhren u. s. w.

Was bei allen diesen Proceduren vorgeht, ist uns bis jetzt dunkel geblieben. Sie umgeben uns täglich und stündlich, wir leben grofsentheils von ihren Erzeugnissen; gleichwohl sind ihre innern Hergänge uns unbekannt. So wissen wir in der That nur unvollständig, aus was allem das Bier besteht, das wir selbst bereiten. Wir kennen nicht den Vorgang, der auf der Malzdörre statt hat. — Ja, wissen wir wirklich nur, was Brot ist? — Bekennen wir es mit Ueberraschung, wir wissen es streng genommen nicht. —

Der veränderte Zustand, welchen die Körper uns zeigen, wenn sie erhöhter Temperatur unter Mitwirkung der Luft ausgesetzt werden, andere Farbe, anderer Geruch, anderer Geschmack, anderer Zusammenhang, die sie erlangen, deuten uns unverkennbar auf Umsetzungen in den Bestandtheilen, auf Zerlegung alter und Bildung neuer Stoffe.

Untersuchungen, die ich in dieser Richtung meinen frühern Arbeiten über die trockene Destillation angereiht habe, haben mich auf verschiedene neue Stoffe geführt, die ich mir erlauben will, hier nacheinander vorzutragen.

I. Das Assamar.

Jedermann weifs, dafs die Rinde von etwas stark gebakkenem Brote bitterlich schmeckt. Die Aerzte machen daraus für Kranke sogenanntes Brotwasser, das einen angenehmen, schwach bittern Geschmak hat; das Bier wird bekanntlich um so bitterer, je brauner das Malz gedörrt ist, von welchem man es braute; angebrannte Krusten von Speisen, angebrannter Braten und Brühen davon schmecken stark bitter; in Zucker geröstete Früchte sind bittersüfs u. s. w. Alle diese durch stärkere Hitze braun geröstete organische Körper schmecken mehr oder minder auffallend bitter. Aber es bedarf zur Erzeugung dieser Bitterkeit nicht nothwendig so starker Einwirkung: ein feiner Geschmack erkennt schon in der gewöhnlichen guten Brotrinde einen leichten Stich von Bitter, welcher gerade hinreicht, ihr eine angenehme Würze zu ertheilen.

Die Ursache dieser sämmtlichen Bitterkeiten und der Träger derselben ist ein eigenthümlicher Stoff, der sich isoliren läfst und von dessen Darstellung und Eigenschaften ich hier Rechenschaft zu geben versuche. Ich schlage für denselben den Namen *Assamar* vor, abgeleitet von Assa, assare, braten, rösten, und amarus bitter; ich folge hiebei der Analogie des Wortes Picamar, das ich früher in die chemische Nomenclatur für die hievon ganz verschiedene bittere Substanz im Theere der trokkenen Destillation eingeführt habe; so also, dafs wo Picamar *Theerbitter* ausdrückt, Assamar *Röstbitter* bezeichnet.

Darstellungsverfahren.

Die Eigenschaften dieses neuen Körpers sind von der Art,

dafs zum Verständnifs seiner Bereitung ihre theilweise Kenntnifs fast unerläfslich ist und diefs hauptsächlich darum, weil er mit mehreren anderen Körpern in Verwebung steht, die ihrerseits ebenfalls unbekannt und für die Wissenschaft neu sind. Es wird daher am besten seyn, die Darstellung erst in allgemeinen Umrissen anzugeben, darauf die Auseinandersetzung der wesentlichsten Eigenschaften folgen zu lassen, dann aber auf die Besonderheiten von jener zurück zu kommen.

Wenn man Pflanzeneiweifs, Gummi, Kleber, Zucker, Stärke, Thierleim, Blutkuchen, Thiereiweifs, oder Fleisch, Brot u. s. w. am Feuer oder auf einem Bleche an offener Luft röstet und zwar so lange und so stark, dafs sie braun bis schwarzbraun werden, so werden sie hart und können nachher zerstofsen und zerrieben werden. Mehrere erweichen sich, einige schmelzen selbst in der Hitze; aber beim Erkalten werden sie starr, spröde und verstatten Zerpulverung. Man sucht sie bei der Zerkleinerung vor der Berührung mit der Luft so viel wie thunlich zu schützen, um das Einsaugen von Feuchtigkeit einigermafsen abzuwehren. Das Pulver dieser Substanzen bringt man an einen kalten Ort, übergiefst es mit eiskaltem absolutem Alkohol, schüttelt es damit in einem verschlofsenen Gefäfse einige Zeit gut durcheinander, und läfst es absitzen und klären. Der Alkohol hat nun einen Antheil Assamar aus der gerösteten Substanz unmittelbar aufgenommen. Er wird klar abgezogen, neuer Alkohol auf den Rückstand gegossen, und damit auf gleiche Weise verfahren, was man einige Male wiederholen kann.

Die gewonnene Lösung ist weingelb, enthält eine nur beschränkte Menge von Assamar und verschiedene fremde Körper beigemengt, die entfernt werden müssen. Zu dem Ende destillirt man zuerst den Alkohol im Wasserbade ab. Er entweicht nicht vollständig, sondern es bleibt eine syrupartige, dickflüssige Masse in der Retorte zurück, welche ein Alkoholat von Assamar ist, die in der Hitze des siedenden Wassers sich

nicht weiter zersetzt. Man fügt ihr nun ein klein wenig Wasser zu, so viel als nöthig ist, um den Alkohol gröfstentheils vollends abdestilliren zu können und die Lösung aus einem alkoholischen in einen wässerigen Syrup zu verwandeln, wobei einige Trübung sich einstellt.

Man läfst sie nun sehr langsam erkalten. Wenn diefs ruhig genug innerhalb 10—15 Stunden vollbracht worden, so hat sich obenauf ein wenig Fett gesammelt, das man in der Kühle erstarrt abnimmt, oder durch Aether löst und entfernt.

Die Masse reagirt nun schwach röthend auf das Lakmus. Man rührt dünne Kalkmilch so lange ein, bis die saure Reaction verschwunden ist, bringt die Mischung bis nahe zur Siedhitze, die sich jetzt durch Bildung eines braunen, flockigen Niederschlages trüben wird. Man füllt jetzt aufs Neue absoluten Alkohol in kleinen Dosen zu. So oft er einen milchigen, sich schnell klumpenden Niederschlag erzeugt, erhöht man die Temperatur unter Umschütteln oder Umrühren so lange, bis dieser wieder verschwunden ist. Wollen endlich diese Klumpen sich selbst siedend nicht mehr auflösen, sondern machen sie sich am Gefäfse zähe und fest, so hört man mit dem Zusetzen von Alkohol auf. Man wird in den meisten Fällen bis dahin das zwanzig- bis dreifsigfache der Masse an Alkohol gebraucht haben. Nun läfst man ruhig und langsam erkalten. Dabei wird das Gemische erst trübe geworden seyn, nach und nach unter Ablagerung eines starken Absatzes an den Gefäfswänden sich wieder geklärt haben.

Man giefst nun ab und wascht mit Alkohol nach. In der Retorte ist ein geschmackloser, oder schwachsüfslich-bitterlicher, starker Beschlag geblieben, der sich mit Wasser leicht abwaschen läfst und weggegeben wird. Man mufs die letztere Verrichtung jetzt noch ein- bis zweimal wiederholen, das heifst, man mufs den Weingeist abdestilliren, den gebliebenen Syrup portionenweise mit frischem Alkohol übergiefsen, den milchigen

Niederschlag, wenn einer entsteht, durch Erwärmung wieder lösen, dann langsam abkühlen und klären lassen, den dabei entstandenen Beschlag aus der Arbeit entfernen, und diefs Verfahren so oft wiederholen, bis bei der Abkühlung keine Trübung und kein Beschlag an den Gefäfswänden mehr sich ablagert.

Endlich versetzt man die alkoholische Flüssigkeit mit etwas nicht wasserfreiem Aether. Sie trübt sich und giebt aufs Neue Ablagerung an die Gefäfswände, wenn man sie stark schüttelt, oder indem sie sich in der Ruhe langsam klärt. Schmeckt der zähe Niederschlag süfslich, welcher Fall bisweilen eintritt, wenn man zuckerhaltige Substanzen zur Röstung verwendet, so mufs eine neue Portion Aether hinzugefügt und neuer Niederschlag bewirkt werden, und diefs so oft, bis er rein bitter wird. Der süfse läfst sich in kaltem absolutem Alkohol nicht wieder lösen, der bittere aber löst sich langsam, aber vollständig darin auf.

Dieser letztere ist etwas Assamar, und wenn er rein erscheint, bewahrt man ihn auf, den süfsen aber wirft man hinweg. Jetzt destillirt (nicht evaporirt) man Alkohol und Aether ab, und hat nun eine gereinigte, wässerige Lösung von Assamar, die man durch länger fortgesetzte Destillation aus dem Wasserbade zu der Verdickung bringen kann, dafs sie erkaltet sich nicht oder kaum träge mehr bewegen läfst. Durch vorsichtige Erhitzung in ganz kleinen Mengen gelingt es, sie trocken und fest zu bekommen.

Bei all diesen Verrichtungen darf man niemals, weder über freiem Feuer, noch an offener Luft arbeiten, wenn man ein möglichst reines Erzeugnifs erlangen will.

Dieses ganze Darstellungsverfahren beruht in seinen Grundzügen darauf, dafs von vorne herein alle wasserlöslichen Stoffe auf das sorgfältigste abgehalten, und dafs eine gummige, eine zuckerige, zwei fette, zwei saure und ein moderiger Körper abgeschieden werden, sämmtlich Producte der Röstung organischer Körper, die in die alkoholische Lösung des Assamars mit ein-

gehen. Es versteht sich indefs, dafs dieses allgemeine Verfahren in speciellen Fällen der besondern Natur einzelner zusammengesetzter Substanzen, die man etwa anwenden will, und die unröstbare Bestandtheile besäfsen, angepafst werden mufs, da es unausführbar ist, für alle möglichen Fälle Vorschrift zu ertheilen.

Physisches Verhalten.

Das Assamar ist ein *fester, durchsichtiger, amorpher, bernsteingelber* Körper. Er ähnelt im Aussehen dem Gummi, ist spröde und zerspringt leicht, schon beim Erkalten mit muschligem, glasglänzendem Bruche.

Sein *Geruch* ist schwach; wenn er warm abdampft, ist er etwas weniges gewürzhaft.

Der *Geschmack* ist *rein bitter*. Diese Bitterkeit jedoch ist weder heftig noch unangenehm; sondern immer gewissermafsen milde, selbst im concentrirtesten Zustande. Daher kömmt es, dafs das Bittere in allerlei gerösteten, gebratenen oder gebakkenen Speisen, so lange sie nur nicht *ver*brannt sind, nicht leicht widrig, sondern immer angenehm würzend wird.

In gesteigerter Wärme schmilzt und fliefst das Assamar dünn und wird beim Erkalten selbst in kleinen Mengen rissig. — Es ist *nicht flüchtig*, sondern *zersetzt sich in der Hitze* erst in andere Körper und diese verkohlen sich sofort. Schon bei der Zersetzung und vor der Verkohlung entwickelt es brennbare Dämpfe, die am Feuer mit leckender Flamme verbrennen und einen angenehmen, langdauernden Wohlgeruch verbreiten.

Der freien Luft überlassen *zieht es schnell Feuchtigkeit an* und zerfliefst bald. Seine wasserziehende Kraft ist so grofs, dafs es dem Weingeiste Wasser raubt, und darin kalt zerfliefst, während es sich im kalten Alkohol langsam auflöst, ohne zuvor zu zergehen. Wenn man geröstete assamarhaltige Körper mit Weingeist, anstatt mit Alkohol, auszieht und die Lösung destillirt, so bleibt der nicht flüchtige Theil derselben nicht in weingei-

stiger, sondern in wässeriger Lösung im Rückstande; das Assamar hat dem Weingeiste, auch wenn er so stark war, dafs er für sich kein Phlegma mehr giebt, Wasser entzogen.

Seine hygroskopische Natur unterscheidet das Assamar wesentlich von andern coordinirten Stoffen der Röstung, und seine Gegenwart verräth sich in gemengten Substanzen überall durch das Feuchtwerden derselben.

Chemisches Verhalten.

Wasser ist das beste Lösungsmittel für das Assamar; es nimmt es in jeder Menge auf und ist nur sehr schwierig davon zu trennen. Unter der Luftpumpe habe ich ihm in concentrirten Lösungen nicht viel abzugewinnen vermocht, selbst bei mäfsiger Erwärmung ist es mir nicht gelungen, es darunter trocken zu bekommen. Im verdickten Zustande an der Luft erhitzt, giebt es zwar schon vor der Siedhitze des Wassers Gasblasen; allein diefs ist kein Verdampfen des Wasser allein, sondern schon mit innerer Zersetzung des Assamars verknüpft. Kaum hat dieses Aufschäumen eine kurze Zeit gedauert, so nimmt man schon Verdunklung der blafsgelben Farbe wahr, es verbreitet sich ein angenehmer Geruch, der bittere Geschmack nimmt schnell ab, und bald ist er ganz verschwunden. Untersucht man nun die Mischung mit Alkohol, so findet man wenig oder gar kein Assamar mehr, an dessen Stelle aber reichlich jene unlösliche Substanz, welche die klumpigen Niederschläge gab. Das Assamar hat sich also zersetzt, ehe es wasserfrei wurde. Gröfsere Quantitäten als einige Tropfen ist es mir nie gelungen, wasserfrei zu bekommen; diese nur durch das rascheste Auftrocknen in sehr gemessener Hitze, und kaum habe ich es anders bewirken können, als auf Kosten irgend einiger zersetzten kleinen Antheile davon.

Bei diesen Verhältnissen ist das offene Eindampfen assamarhaltiger, wässeriger Flüssigkeiten immer eine schwierige Sache.

Entstehen sie dadurch, dafs man weingeistige Lösungen abdampft, so ist der Augenblick, wo der letzte Spiritus entweicht und Wasser allein zurückbleibt, der Anfang der Gefahr. Uebersieht man ihn, so ist in wenigen Secunden das Assamar unrein und theilweise zersetzt. Es bilden sich Blasen, Verdunklung zeigt Beginn von Moderbildung und die Arbeit ist zu Grunde gerichtet. Beim Destilliren aus Retorten im Wasserbade ist die Gefahr geringer, aber die Beobachtung des rechten Moments dann um so viel schwieriger.

Weingeist von 0,83 löfst das Assamar kalt langsam, erwärmt aber leicht und reichlich.

Alkohol löst weniger und langsamer, siedend aber nimmt er eine grofse Menge auf. Diese Verbindung wird durch Aether getrennt, der das Assamar aus Alkohol theilweise niederschlägt, um so mehr, je mehr wasserfreier Aether zugesetzt wurde. Wasserhaltiger aber wirkt in eben dem Mafse schwächer, als er mehr Wasser enthält, von welchem das Assamar ergriffen und dadurch in Lösung erhalten wird. Weingeistlösungen aber fällt der Aether nur wenig.

Aether für sich allein ist ohne Verwandtschaft und wirkungslos.

Auf *Pflanzenfarben* wirkt das Assamar in seinen Lösungen nicht. Es ist ein *indifferenter Körper*.

Zum *Sauerstoffe* thut es seine Verwandtschaft durch die Leichtigkeit kund, mit der es in der Hitze flammend verbrennt. *Die rothen Oxyde von Quecksilber und von Blei* werden aber von den wässerigen Lösungen im Sieden nicht angegriffen. Eben so wenig Kupferoxyd. *Salpetersäure* entfärbt im Sieden die Flüssigkeit ohne rothe Dämpfe, dabei bildet sich weder Schleimsäure noch Kleesäure; kalt zeigt sie keine auffallende Wirkung. *Concentrirte Schwefelsäure* schwärzt kalt, verdünnte ist auch siedend ohne Reaction. Doppelt *chromsaures Kali* wirkungslos. *Salpetersaures Silberoxyd* wird reducirt. *Schwefelsaures Eisen-*

oxyd kalt ohne Aenderung. *Platinchlorid* ebenso. *Goldchlorid* giebt einen blauschwarzen Niederschlag. *Schwefelsaures Kupfer* siedend unverändert. Dagegen verdient hervorgehoben zu werden, dafs *essigsaures Kupferoxyd* siedend einen orangegelben Niederschlag giebt, also auf Oxydul zurückgeführt wird. — Aus alle dem ergiebt sich ungefähr der Standpunkt des Assamars gegenüber dem Sauerstoffe.

Bleizucker und *Bleiessig* bringen in reiner Assamarlösung keine Veränderung hervor, in unreiner dagegen macht letzterer im Sieden braune Niederschläge, an denen das Assamar selbst aber keinen Antheil nimmt.

Zinnsalz ist wirkungslos.

Salzsäure ändert nichts.

Chlorgas durchströmend, hat keine sichtbare Wirkung; wird aber nachher die geschwängerte Flüssigkeit erwärmt, so entfärbt sie dieselbe wie die Salpetersäure; Erscheinungen, die weitere Untersuchungen erfordern.

Auch positive Körper sind von wenig Einflufs; so ist

Ammoniak wirkungslos.

Kali kalt und siedend eben so. Ist das Assamar unrein, so verdunkeln die Alkalien die Farbe. Damit erhitzt, entwickelt sich kein Ammoniakgeruch.

Kalkwasser siedend ohne sichtbare Reaction. Unreines Assamar giebt im Sieden braune Niederschläge, auf welche ich in einer spätern Abhandlung zurückkommen werde.

Barytwasser verhält sich ebenso. — Alle diese Alkalien werden von Assamar nicht neutralisirt.

Wird Assamarlösung mit Kali, Kalk oder jeder andern alkalischen Substanz kurze Zeit erhitzt, so verschwindet der bittere Geschmack; Neutralisation durch Säuren führt ihn nicht wieder zurück: das Assamar ist zersetzt und zerstört, es kann nicht wieder hergestellt werden.

Kieselfeuchtigkeit giebt keinen Niederschlag.

Borax ebensowenig. Auch *Gallustinctur*, wie *Hausenblase* sind wirkungslos.

Ferment bringt keine Gährung hervor.

Ueberschaut man diese Reihe von Eigenschaften, so kann man eine Kritik des Darstellungsverfahrens vornehmen, und ich komme nun auf seine Specialitäten zurück. — Man sieht, dafs man einen Stoff vor sich hat, der einerseits träge an Verwandtschaften, andererseits in sich von schwacher Constitution und in bestimmten Fällen leicht zersetzbar ist. Dazu kömmt dann, dafs er weder krystallisirbar, noch destillirbar, noch in irgend einer bis jetzt versuchten Verbindung fällbar, und zum Ueberschufse noch an der Luft heftig Feuchtigkeit saugend ist. Er ist also ein Ding, das man nirgends greifen kann, und erfährt man endlich noch, dafs er in den Röstungsproducten mit andern ähnlichen gummiartigen Körpern verwoben ist; so sieht man sich in Bezug auf seine Isolirung von einer Verflechtung von Schwierigkeiten umstellt, die in solcher Art in der Chemie selten ist.

Aber auch damit sind die Hindernisse noch nicht zu Ende. Alle die organischen Körper, welche nach der Röstung Assamar liefern, enthalten kleine Antheile von Kalkerde. Ich habe bei diesem Anlasse umher gesucht und im Zucker einen kalkfreien Körper zu bekommen gehofft, aber die Beobachtung machen müssen, dafs auch dieser nirgends kalkfrei zu erlangen ist. Selbst der reinste, farbloseste Kandis enthielt immer Kalk, auf welche Weise ich ihn mir auch verschaffen mochte. Kohlensäure, Schwefelsäure, Kleesäure u. s. w. zeigten ihn nicht an und reagirten nirgends darauf; nahm ich aber die Verbrennung zu Hülfe, so erhielt ich immer schwache Reste von Asche, die, wenn sie auch noch so gering waren, dennoch die absolute Reinheit stören. Hievon gingen nun, ohne dafs ich ihm zu begegnen vermochte, kleine Antheile in die alkoholische Assamarlösung herüber, und obwohl äufserst gering, vermochte ich mich doch ihrer nie vollständig zu entledigen, da die bekannten

Trennungsmittel sie in *dieser* Verbindung niemals in ihren letzten Resten zu erreichen im Stande waren. Das reinste Assamar, das ich dargestellt, hat dennoch, gleichwie der reinste Zucker, das reinste Gummi, die reinste Stärke, immer noch einen feinen Hinterhalt von Kalkerde in sich versteckt, den man sich nicht verhehlen darf, wenn er auch weniger als ein zehntel Procent beträgt, und der auch dann nicht fehlte, wenn ich mich zur Neutralisation der Lösungen nicht des Kalkes bedient hatte.

Ich spreche nicht von Chlorcalcium, wovon man nur zu oft nennbare Antheile im absoluten Alkohol, noch vom Kalke, wovon man selbst im wasserfreien Aether oft genug Spuren antrifft, und mit denen man das sorgfältigste Präparat verderben kann, wenn man unaufmerksam ist.

Zur Bereitung des Assamars habe ich mich meistentheils des Waizenbrodes bedient, wovon ich mir besonders ungesalzene Laibe backen liefs. Ich schnitt es in Scheiben, liefs es auf heifsen Herdplatten schwarzbraun rösten und dann noch warm im Mörser zerstofsen. Entweder zog ich es dann unmittelbar mit Alkohol aus, oder aber ich machte den Umweg, dafs ich es zuerst mit Wasser auszog, dieses eindickte, dann mit Weingeist auszog, wieder eindickte, und von da an sofort mit Alkohol behandelte auf die oben angegebene Weise. Dieses Verfahren kostet weniger Alkohol, aber mehr Weingeist; da aber letzterer leichter zu erlangen ist, als gröfsere Menge von ersterem, so hat es in manchen Fällen einen Vorzug.

Man kann auch mit schwachem Weingeiste statt mit Wasser den Anfang machen, und hat dann nachher weniger mit fremdem Beigemisch zu kämpfen. Wendet man ihn gleich warm an, so nimmt er viel mehr Assamar auf, aber auch mehr fremdartiges, wovon beim Erkalten ein guter Antheil sich gleich wieder ausscheidet, das Assamar aber gelöst bleibt.

Wenn man die Röstung etwas schwach macht, so bekommt man wenig Assamar. Die beste ist die, wo der geröstete Kör-

per die stärkste Bitterkeit erlangt hat. Diefs ist für verschiedene Substanzen verschieden und mufs für jeden besondern Fall gesucht werden. Stickstoffhaltige Körper fand ich in der Regel reicher an Assamar, stickstofffreie, wie Stärke und Gummi, mufsten stark gebrannt werden, und lieferten immer verhältnifsmäfsig weniger. Zucker aber, obgleich stickstofffrei, liefert reichlich Assamar. Wo es mir aber nicht gelang, dasselbe durch Röstung zu erzeugen, das war die *Holzfaser;* sie lieferte durchaus kein Assamar, und wenn sie je Spuren davon gab, so geschah diefs durch den schwachen Zelleninhalt von andern Stoffen; die Faser selbst aber, Leinwand, ungeleimtes Papier, fand ich unfähig zu seiner Bildung. Man sieht hieraus, wie sehr verschieden sich Körper von derselben quantitativen und qualitativen Zusammensetzung den entfernteren Bestandtheilen nach bei der Röstung verhalten.

Die Farbe des rohen Assamars ist, wie die aller gerösteten Körper, hauptsächlich aus zweien zusammengesetzt, aus einem matten Moderbraun und aus dem schönen Bernsteingelb, das ich dem Assamar selbst für eigen angehörig halte. Bei milchigen Fällungen erscheint es gummigutgelb. Versuche, es durch thierische Kohle zu entfärben, waren fruchtlos, und wenn ich endlich farblose Filtrate erlangte, so war darin auch alle Bitterkeit verschwunden; die Kohle hatte also das Assamar gänzlich selbst eingesogen.

Wenn man die Destillationen der alkoholischen Assamarlösungen, die von zuckerhaltigen Substanzen herrühren, vor der Syrupsdicke, wenn sie noch gut dünnflüssig sind, aber der Verdickung näher kommen, unterbricht und langsam erkalten läfst, so trübt sich die Flüssigkeit oft auf gleiche Weise, wie wenn man sie vor der Destillation mit Aether versetzt; es fällt ein feines Pulver nieder und dieses ist Zucker, der sich fest zu Boden legt und über den die Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Er war durch Vermittlung des Assamars aufgelöst.

Je wasserfreier der Alkohol in die Mischung kam, und je kälter die Auflösung bewerkstelligt wurde, desto freier bleibt sie von Zucker; ebenso wirkt die Kälte auf einen andern unbekannten Stoff, der im Complexe steht.

Ich habe die Beobachtung machen müssen, dafs die Körper, welche in Pulverform geröstet werden mufsten, immer weniger Assamar lieferten, als jene, welche in zusammenhängender Masse diese Behandlung erfahren konnten. Gummipulver, Stärkmehl gaben immer ziemlich sparsam aus, Holzfaser in Form von Sägespänen, Leinwand, Papier, als die lockersten, gar nichts. Ich weifs nicht, ob der Zutritt der Luft, der in der Hitze dem Bestande des Assamars nachtheilig scheint, seine Bildung verhindert, oder es dabei gleich wieder zerstört haben kann.

Die Schwierigkeit, das Assamar wasserfrei zu erlangen, ist überaus grofs, weil es sich durch Wärme nicht davon befreien läfst, ohne seine eigene Zersetzung zu beginnen, und andererseits kein anderer Stoff vorhanden oder gefunden ist, mit welchem es wasserfrei oder alkoholfrei, oder auch nur mit bestimmt mefsbarer Wassermenge verbunden dargestellt werden könnte. Unter solchen Verhältnissen schien mir eine Elementaranalyse für jetzt zwecklos, und ich halte sie so lange für unausführbar, bis es gelungen seyn wird, dem einen oder dem andern dieser Umstände auf neuen Wegen abzuhelfen. Es ist voraus zu sehen, dafs ein Stoff von so vielseitigen Beziehungen zum bürgerlichen Leben, wie dieser, der Gegenstand vielfältiger Bearbeitung werden wird, und so wird es wohl nicht lange währen, bis erweiterte Forschungen seine Eigenschaften nach allen Richtungen ermittelt haben werden. Die Hauptfrage jedoch, ob Stickstoff einen integrirenden Bestandtheil davon ausmache oder nicht, kann man indessen bereits bestimmt beantworten, und zwar verneinend, weil es sich so gut aus stickstofffreien, wie aus stickstoffhaltigen Körpern erzeugen läfst.

Und nun bleibt mir nur noch ein Paar Worte über das

praktische Interesse dieser Materie zu sagen. — Es giebt, das Wasser ausgenommen, wohl keinen in der menschlichen Gesellschaft allgemeiner verbreiteten Stoff als das Assamar. Der Wilde, der sich seine Beute am Feuer zurichtet, der Bettler, der sich eine rohe Kartoffel, einen Maiskolben, eine Zwiebel brät, der Verbrecher im Kerker, der bei Wasser ein Stück Brot kaut, die ganze gesellschaftliche Welt, die vom Feuerherde ihre Rostbraten, ihre Omeletts, ihre Torten, ihr Zuckerbackwerk, ihren Kaffe, ihr Braunbier empfängt, verspeifst täglich merkbare Mengen von Assamar. Alle braunen Rinden, alle Krusten, alle Scharre in den Töpfen, alle gebräunten Fleischoberflächen, alle in Zucker gerösteten Leckereien, Liqueure, wie Krambamboli etc. alle *sind* überzogen oder durchdrungen von diesem Stoffe. Seine milde Bitterkeit ist es vorzugsweise, der diese Dinge grofsentheils ihr angenehmes gewürzhaftes Wesen verdanken. Es giebt demnach nichts in der Welt, was von allen Menschen in jeder Lage und zu allen Zeiten öfter genossen würde, und somit allgemeiner verbreitet wäre, als dieses Assamar.

In der reichlichsten Menge wird es im Kaffe eingenommen. Das Caffeïn selbst ist nur schwach bitterlich, und da es nur in geringer Menge vorhanden, nämlich zu $^1/_{500}$ der Bohnen, so trägt es einen geringen Theil zu der Bitterkeit des Absudes der gebrannten Frucht bei. Anderseits ist es bekannt, dafs der Kaffe um so bitterer schmeckt, je stärker er geröstet worden. Die Bitterkeit dieses Getränkes kömmt daher fast gänzlich vom Assamar her, das in Menge darin durch die Röstung erzeugt worden ist, und dessen Quantität man durch schwächere oder stärkere Röstung in der Gewalt hat. Hieraus ergiebt sich denn einige Erklärung für die sogenannten Kaffesurrogate. Man macht Kaffe aus Runkeln, Möhren, Cichorien, Erdmandeln, aus Eicheln, Gerste, Feigen und andern Dingen. Durch die Röstung bekommen die Substanzen alle jene milde Bitterkeit des Assamars; die Wurzeln hauptsächlich vermöge ihres Zuckergehalts, die Samen

durch ihr Amylon, ihren Kleber, ihr Eiweifs; allein sie erlangen dadurch nur Assamar und kein Caffeïn, das ihnen mit seinen Eigenthümlichkeiten abgeht; ihre Absude schmecken daher dem Kaffe ähnlich, niemals aber gleich. — In grofser Menge bildet sich zunächst das Assamar bei allen Decocten, wenn sie am Boden der Gefäfse, wo diese dem Feuer ausgesetzt sind, anbrennen. Diefs kömmt in der Droguen- und Arzneibereitung nur zu oft vor. Dafs es aber dazu nicht immer einer grofsen Hitze und eines groben Anbrennens bedarf, sondern dafs schon mässige Steigerung der Wärme die Erzeugung von Assamar zur Folge hat, davon liefern mancherlei Gewerbe, die Färberei und die Küche Beispiele in Menge. Die beste Brotrinde, wie sie gewöhnlich vom Bäcker geliefert wird, darf man nur genau prüfen, ein feiner Gaumen wird sogleich die schwache Bitterkeit darin gewahr werden. Selbst das feinere Gebäcke, Semmeln, Wecken, Bretzeln, deren Oberfläche nicht braun, sondern nur gelb ist, sind schon mit Assamar befruchtet. Ich habe von einigen solchen Dingen, welche nur kaum blafsgelb aussahen, die Haut abnehmen lassen, und das Schabsel durch Auszüge geprüft; überall habe ich die Spuren des Assamars aufgefunden; immer war es ein feines Bitter, dem diese Rinden ihren Wohlschmack verdankten. Die Bitterkeit des Brotrindenwassers, das die Aerzte schwachen Kranken und Genesenden geben, rührt ganz allein vom Assamar her, das durch Wasser ausgezogen wird. Brotschuppen, eingebranntes Mehl, geröstete Kastanien, gebratene Aepfelhaut, besonders alle Arten von Tortenrinden, alles Schmalzgebackene, alles was Caramel enthält, leitet einen namhaften Theil seiner Annehmlichkeiten vom Assamar ab.

Endlich findet noch eine andere Art kulinarischer Erscheinungen in den Eigenschaften des Assamars ihre Erklärung. Diefs ist das Welkwerden und das Anlaufen vieler gebackenen und gerösteten Erzeugnisse. Brot- und Backwerkrinden, Pfannkuchen etc. sind bekanntlich am angenehmsten, so lange sie

frisch und rösche sind. In wenigen Stunden geht diefs, bei feuchter Witterung oft viel früher, verloren. Unsere Hausfrauen sind bekanntlich untröstlich, wenn die Gäste nicht zur rechten Zeit zu Tische kommen, wenn die Hohlhippen zum Gefrornen schlaff geworden, wenn die zuckergerösteten Mandeln kleben statt zu rollen, und dergleichen mehr. Ich habe oben auseinandergesetzt, dafs unter den Röstungserzeugnissen ausschliefslich das Assamar es ist, welches Feuchtigkeit aus der Luft zieht und deliquescirt. Diese seine hygroskopische Kraft ist so stark, dafs es, wie man gesehen, selbst dem Weingeiste Wasser entreifst, und so schnell wirkend, dafs Caramel an feuchtem Orte in wenigen Minuten auf der Oberfläche klebrig wird. Mit dieser Eigenschaft wirkt es nun, wo es in Speisen vorhanden ist, zieht Wasser aus der Luft für sich, theilt sie der benachbarten Materie mit, benimmt allem Gebäcke die Rösche, und macht es schlaff, welk und endlich feucht. Will man es wieder herstellen, so hat man bekanntlich nichts zu thun, als es an einen Ort zurück zu bringen, der heifs genug ist, die eingesogene Feuchtigkeit wieder zu verjagen, und sogleich wird es wieder so spröde und so roos, als es von Anfang war, da es aus dem Ofen kam.

Ob das Assamar, das man genossen, auf die Lebensverrichtungen Einflufs übt, ob die Diätetik, ob die Medicin darauf Bedacht zu nehmen haben wird, wird die Folge lehren. Nicht unwahrscheinlich ist, dafs es nach einiger Zeit gewerblich bereitet, als Waare verkauft, und den Speisen willkührlich, wie ein anderes Gewürze, zugesetzt werden wird. Dann wird die physiologische Frage bald an die Reihe kommen und beantwortet werden können.

Schlofs Reisenberg bei Wien, December 1843.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Destillationsproducte der Meconsäure;

von *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical Society am 7ten Nov. 1843.)

Wenn man Meconsäure oder Komensäure bei einer zwischen 266° und 288° Cel. schwankenden Temperatur destillirt, so liefern sie Pyromeconsäure, welche theils in Form eines öligen Liquidums, theils in Form eines krystallinischen Sublimates in die Vorlage übergeht.

Gegen das Ende der Destillation erscheinen einige wenige Krystalle einer anderen Säure, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, an den Wänden und im Halse der Retorte. Die auf die angegebene Weise erhaltene Pyromeconsäure ist mit empyreumatischem Oele und mit Essigsäure verunreinigt. Man befreit sie von einem grofsen Theile dieser Verunreinigungen durch Pressen zwischen Fliefspapier und durch nochmalige vorsichtige Destillation bei einer verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur.

Die Pyromeconsäure ist nunmehr beinah farblos; wird sie von neuem geprefst und wiederholt aus Weingeist, worin sie in hohem Grade löslich, umkrystallisirt, so erhält man sie mit Leichtigkeit in langen, farblosen Prismen. Es ist rathsam, die Säure aus concentrirter Lösung anschiefsen zu lassen und die Krystalle rasch zu trocknen, da sie sich schnell färben, wenn sie auch nur kurze Zeit im feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt werden.

Eine Quantität Pyromeconsäure, auf die bezeichnete Weise gereinigt, wurde bei 100° getrocknet und auf die gewöhnliche Art analysirt.

I. 0,381 Gr. Substanz gaben 0,7435 Gr. Kohlensäure und 0,123 Gr. Wasser.

II. 0,404 Gr. Substanz gaben 0,783 Gr. Kohlensäure und 0,128 Gr. Wasser.

III. 0,323 Gr. Substanz gaben 0,629 Gr. Kohlensäure und 0,1105 Gr. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kohle	53,95	53,58	53,84
Wasserstoff	3,58	3,52	3,80
Sauerstoff	42,47	42,90	42,36
	100,00	100,00	100,00.

			Berechnete Procente.
10 Aeq.	Kohle	764,350	54,046
4 »	Wasserstoff	49,918	3,530
6 »	Sauerstoff	600,000	42,424
		1414,268	100,000.

Die Analysen führen also für das Säurehydrat zu der Formel C_{10} H_3*) O_5 + HO, welche genau mit dem Resultate von Robiquet übereinstimmt.

Reine Pyromeconsäure röthet kaum Lackmuspapier, wenn überhaupt; durch Hinzufügung eines einzigen Tropfens irgend eines Alkalis wird die Lösung alkalisch. In dieser, so wie einigen anderen Beziehungen, gleicht die Pyromeconsäure in hohem Grade der Pyrogallussäure, nur ist sie nicht so leicht oxydirbar, als die letztgenannte Säure. Eine beträchtliche Menge alkoholischer Kalilösung wurde zu einer heifsen Auflösung von Pyromeconsäure in Weingeist gesetzt; die Flüssigkeit färbte sich schwach gelb und setzte beim Abkühlen Krystalle ab, welche nur sehr wenig Kali enthielten. Sie wurden zwischen Fliefspapier geprefst und umkrystallisirt und enthielten nunmehr nur noch eine Spur von Kali, welches offen-

*) H = 12,48 bedeutet ein Aequivalent Wasserstoff. Dasselbe gilt durchgehends für alle folgenden Abhandlungen, wenn nichts besonders bemerkt wird. D. R.

bar daher rührt, dafs Kali sowohl, als die Säure in hohem Grade löslich ist, wodurch ihre völlige Trennung erschwert wird.

Ich vermischte nun eine alkoholische Auflösung von Pyromeconsäure mit einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde unter der Luftpumpe verdampft; es schossen Krystalle an von offenbar unveränderter Säure. Durch Kochen mit Kalkhydrat oder Kalilösung konnte kein Ammoniak in denselben nachgewiesen werden. Bei der Analyse gaben 0,3498 Gr. Substanz 0,6745 Gr. Kohlensäure und 0,11 Gr. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

		Berechnete Procente der Pyromeconsäure:
Kohle	53,31	54,046
Wasserstoff	3,49	3,530
Sauerstoff	43,20	42,424
	100,00	100,000.

Eine Vergleichung der gefundenen Zahlen mit der Zusammensetzung der Pyromeconsäure zeigt, dafs das Ammoniak keine Verbindung eingegangen, und dafs die Säure, wenn überhaupt verändert, nur eine schwache Oxydation erlitten hatte. Unter allen pyromeconsauren Salzen besitzen wir bis jetzt nur eine Angabe über das Bleisalz. Es wurde von Robiquet durch Sättigung einer Lösung von Pyromeconsäure mit Bleioxydhydrat erhalten. Als die Säure beinah gesättigt war, fiel die Bleiverbindung nieder. Robiquet fand, dafs dieselbe wasserfrei und nach der Formel C_{10} H_3 O_5 + PbO zusammengesetzt war.

Pyromeconsaures Kupferoxyd.

Wenn ein Ueberschufs von Kupferoxydhydrat mit Pyromeconsäure eine kleine Weile im Sieden erhalten wird, so färbt sich die Lösung hellgrün und setzt nach dem Filtriren beim Abkohlen ein smaragdgrünes Salz ab. Es krystallisirt in langen,

dünnen, zarten Nadeln, welche in hohem Grade zerbrechlich sind. Die Krystalle bedürfen zu ihrer Lösung einer grofsen Menge siedenden Wassers, in kaltem Wasser, sowie in kaltem und heifsem Alkohol, sind sie nur wenig löslich. Unter der Luftpumpe getrocknet und dann einige Zeit bei 100° erhalten, verloren sie nichts am Gewicht. Sie wurden auf die gewöhnliche Weise der Analyse unterworfen.

I. 0,5203 Gr. Salz gaben 0,7933 Gr. Kohlensäure und 0,1011 Gr. Wasser.

0,7292 Gr. Salz gaben 0,2002 Gr. Kupferoxyd.

II. 0,3684 Gr. Salz gaben 0,5633 Gr. Kohlensäure und 0,0755 Gr. Wasser.

0,3392 Gr. Salz gaben 0,0917 Gr. Kupferoxyd.

III. 1,013 Gr. Salz gaben 0,277 Gr. Kupferoxyd.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kohle	42,15	42,28	—
Wasserstoff	2,15	2,27	—
Sauerstoff	28,25	28,02	—
Kupferoxyd	27,45	27,43	27,34
	100,00	100,00.	

Aus diesen Versuchszahlen ergiebt sich für die Constitution des Kupfersalzes die Formel $C_{10} H_3 O_5 + CuO$, wie man aus einer Vergleichung derselben mit den berechneten Procenten ersieht:

				Berechnete Procente.
10	Aeq.	Kohle	764,350	42,52
3	"	Wasserstoff	37,438	2,09
5	"	Sauerstoff	500,000	27,82
1	"	Kupferoxyd	495,488	27,57
			1797,488	100,00.

Gefundenes Atomgewicht der Pyromeconsäure = 1313,7
Berechnetes Atomgewicht = 1302.

Pyromeconsaures Eisenoxyd.

Wird Pyromeconsäure mit Eisenoxydhydrat gekocht, so verbindet sie sich mit dem Oxyde zu einem rothbraunen Pulver, welches im neutralen Zustande in kaltem oder heifsem Wasser nur wenig löslich ist. Bei Zusatz jedoch einiger Tropfen Säure löst es sich mit einer schönen rothen Farbe auf und schlägt sich beim Abkühlen in kleinen zinnoberrothen Krystallen nieder. Die beste Methode, dieses Salz in Krystallen von ausgezeichneter Gröfse und Schönheit zu erhalten, ist die, dafs man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer ziemlich verdünnten, siedenden Auflösung von Pyromeconsäure setzt und langsam abkühlen läfst. Nach einigen Stunden setzen sich sehr deutliche Rhomboëder ab von blutrother Farbe und dem Glanze des Granats. Obwohl die Krystalle nicht sehr grofs sind, so läfst sich ihre Form doch mit unbewaffnetem Auge deutlich unterscheiden. Sie sind hart und zerbrechlich, ihr Pulver besitzt die Farbe des Zinnobers. Sie sind nur schwierig in kaltem und heifsem Wasser löslich, die Lösung besitzt eine rothgelbe Farbe. Sie wurden bei 100° getrocknet und auf die gewöhnliche Weise analysirt.

I. 0,421 Gr. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,717 Gr. Kohlensäure und 0,092 Gr. Wasser.
0,5527 Gr. Salz gaben 0,112 Gr. Eisenoxyd.

II. 0,9135 Gr. Salz gaben 0,184 Gr. Eisenoxyd.

III. 0,426 Gr. Salz gaben 0,086 Gr. Eisenoxyd.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohle	46,80	—	
Wasserstoff	2,43	—	
Sauerstoff	30,97	—	
Eisenoxyd	19,80	20,14	20,19
	100,00.		

Diese Versuchszahlen führen zu der Formel $C_{30}\ H_9\ O_{15}$, $Fe_2\ O_3\ =\ 3(C_{10}\ H_3\ O_5)$, $Fe_2\ O_3$. Es ist also ein neutrales Salz, da der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1:5. Der angeführten Formel entsprechen folgende berechnete Werthe:

				Berechnete Procente.
30	Aeq.	Kohle	2293,050	46,95
9	»	Wasserstoff	112,315	2,30
15	»	Sauerstoff	1500,000	30,71
1	»	Eisenoxyd	978,426	20,04
			4883,791	100,00.

Gefundenes Atomgewicht der Pyromeconsäure 1299,7
Berechnetes . . . . 1302.

Bringt man eine kalte Auflösung von Pyromeconsäure mit Silberoxyd zusammen; so vereinigt sie sich sogleich damit, es entsteht eine voluminöse Verbindung von hellgrauer Farbe, welche nur wenig löslich ist und eine sehr geringe Stabilität besitzt. Sie zersetzt sich schnell, selbst in der Kälte, wobei sie eine schwarze Farbe annimmt. Erhitzt man sie in einer Glasröhre zum Sieden, so belegt sich die innere Fläche derselben schnell mit einem Silberspiegel. Es erfolgt die Reduction des Silberoxydes hierbei ohne Gasentwicklung. Die Reaction mit Silberoxyd, so wie die rothe Farbe, welche die Pyromeconsäure mit Eisenoxydsalzen annimmt, giebt ein leichtes Mittel ab, dieselbe zu entdecken. Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Pyromeconsäure bewirkt weder einen Niederschlag, noch eine Farbenveränderung der Flüssigkeit; erst beim Sieden erfolgt eine immer noch sehr theilweise Reduction des Silberoxyds. Setzt man jedoch zuvor einige Tropfen Ammoniak zu der salpetersauren Silberlösung, so erfolgt beim Vermischen mit Pyromeconsäure sogleich ein hellgelber, gelatinöser Niederschlag.

Dieser Niederschlag ist ziemlich löslich, sowohl in kaltem Wasser als in Alkohol, allein auch er verändert seine Farbe

sehr schnell, selbst im leeren Raume wird er sehr bald braun, was, fürcht' ich, von einer theilweisen Zersetzung herrührt. Durch starkes Erhitzen zersetzt er sich mit einer schwachen Detonation. Bei einem Versuche wurden 51,80 pC. Silberoxyd gefunden, welches sich der berechneten Menge in dem neutralen pyromeconsauren Silberoxyd (52,70 pC.) nähert. Die Untersuchung dieses Salzes ist seiner geringen Stabilität halber mit Schwierigkeiten verbunden.

Pyromeconsäure erzeugt keinen Niederschlag in den Lösungen von Kalk-, Baryt- oder Strontiansalzen. Erhitzt man jedoch Kalkhydrat mit einer Lösung von Pyromeconsäure, so löst es sich auf und beim Erkalten setzen sich kleine, harte Krystalle des Kalksalzes ab, deren Form ich nicht zu bestimmen vermochte. Wie Liebig bemerkt hat, sind Pyromeconsäure und Pyroschleimsäure isomer; ihre procentische Zusammensetzung und ihre Atomgewichte sind dieselben. Beide Körper sind jedoch keineswegs identisch; man kann sie leicht von einander unterscheiden; unter anderem durch folgende Eigenthümlichkeiten: Pyromeconsäure erzeugt mit Eisenoxydsalzen eine schöne rothe, Pyroschleimsäure dagegen eine schmutzig grüne Farbe. Basisch essigsaures Bleioxyd wird von Pyroschleimsäure, nicht von Pyromeconsäure gefällt. Pyroschleimsäure reducirt Silberoxyd unter Gasentwicklung zu einem schwarzen Pulver, während durch Pyromeconsäure ein Metallspiegel entsteht. Endlich entsteht beim Sieden von Pyroschleimsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, pyroschleimsaures Aethyloxyd, Pyromeconsäure bildet kein Aether. Es mag hier bemerkt werden, dafs ich ebenso wenig im Stande war, die Meconsäure und Komensäure zu aetherificiren.

Man kann sich die Pyromeconsäure in grofser Menge durch Destillation des sauren meconsauren Kupferoxyds verschaffen. Dieses Salz fällt als grüngelber Niederschlag, wenn Meconsäure zu essigsaurem Kupferoxyd gesetzt wird. Man erhält die Py-

romeconsäure ferner, jedoch in sehr geringer Menge, bei der Destillation des neutralen meconsauren Kupferoxyds. Dieses Salz bildet sich beim Vermischen eines löslichen Kupfersalzes mit meconsaurem Kali; es besitzt eine schöne smaragdgrüne Farbe. Bei der Destillation des meconsauren Kalkes werden nur empyreumatische Producte, ohne eine Spur von Pyromeconsäure, gebildet.

Es ist bereits erwähnt worden, dafs die Destillation der Meconsäure und Komensäure aufser Pyromeconsäure noch eine kleine Menge einer anderen Säure liefert. In der letzten Periode der Destillation, wenn bereits die gröfsere Menge der Pyromeconsäure übergegangen ist, condensiren sich einige federartige Krystalle dieser zweiten Säure an den Wänden und im Halse der Retorte.

Diese Säure wurde zuerst von Gruner und Robiquet bemerkt. Berzelius hat sie Pyrokomensäure genannt. Dieser Name würde sehr geeignet seyn, wenn die Säure nur durch die Destillation der Komensäure gebildet würde, er erscheint minder passend, wenn man bedenkt, dafs die Destillationsproducte der Meconsäure und Komensäure genau dieselben sind. Dr. Gregory betrachtet diese Säure als möglicher Weise regenerirte Komensäure.

Man erhält sie am besten durch Sublimation, aber selbst diese liefert sie in äufserst geringer Menge. Eine Quantität Meconsäure wurde in Dr. Mohrs Apparat gebracht, und bei einer so hohen Temperatur sublimirt, als das Papier ohne Verkohlung ertrug. Die gröfsere Menge der gleichzeitig gebildeten Pyromeconsäure wurde hierbei zerstört oder verjagt; ein wenig davon sammt den Krystallen der zweiten Säure, welche ich Parakomensäure nenne, fand sich im Gefäfse und an dem Papierdeckel. Die Krystalle der Parakomensäure können mit Leichtigkeit von der beigemengten Pyromeconsäure durch Waschen mit kaltem Wasser oder Alkohol gereinigt werden, worin Pa-

rakomensäure sich ungleich weniger löst als Pyromeconsäure. Die Paracomensäure besitzt nach der ersten Sublimation in der Regel eine dunkelgelbe Farbe; man reinigt sie durch Behandlung der siedenden Lösung mit thierischer Kohle. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung setzt sich die Parakomensäure in harten Krystallen ab, die nur noch einen schwachen Stich ins Gelbe haben. Ihr Pulver ist ganz weifs. Die Krystalle der Parakomensäure nehmen, wenn sie nicht schnell getrocknet werden, eine blafsrothe Farbe an und ihre Lösungen, obwohl in der Kälte röthlich, werden beim Erwärmen beinah farblos. Hinsichtlich ihres Ansehens, hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, hinsichtlich ihres stark sauren Geschmackes und ähnlicher Reaction gleichen sie in hohem Grade der Komensäure, von welcher sie sich jedoch durch einige Besonderheiten unterscheiden, die ich sogleich anführen werde:

I. 0,3319 Gr. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,5603 Gr. Kohlensäure und 0,0805 Gr. Wasser.

II. 0,2788 Gr. Substanz gaben 0,470 Gr. Kohlensäure und 0,071 Gr. Wasser.

III. 0,3873 Gr. Substanz gaben 0,653 Gr. Kohlensäure und 0,0912 Gr. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohle	46,67	46,61	46,62
Wasserstoff	2,69	2,82	2,61
Sauerstoff	50,64	50,57	50,77
	100,00	100,00	100,00.

Sie lassen sich übersetzen in die Formel $C_{12}\ H_4\ O_{10}$.

			Berechnete Procente.
12	Aeq. Kohle	917,220	46,62
4	» Wasserstoff	49,918	2,53
10	» Sauerstoff	1000,000	50,85
		1967,138	100,00.

Aus den obenangeführten Analysen ergiebt sich, dafs procentische Zusammensetzung sowohl als Formel der Parakomensäure und Komensäure dieselben sind. Trotz dieser Uebereinstimmung, trotz der Aehnlichkeit der beiden Säuren hinsichtlich der meisten ihrer Eigenschaften, kann man sie doch leicht durch folgende Reactionen von einander unterscheiden:

1) Parakomensäure bewirkt keinen Niederschlag in einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, während Komensäure eine reichliche, gelbgrüne Fällung hervorbringt. 2) Wird Parakomensäure zu einer Lösung neutralen essigsauren Bleioxyds gesetzt, so fällt eine kleine Menge eines weifsen, körnigen Niederschlages, welcher, sobald man die Flüssigkeit bewegt, sogleich verschwindet. Der Niederschlag löst sich hierbei offenbar in der freien Essigsäure, denn er kommt sogleich und bleibend wieder zum Vorschein, wenn einige Tropfen Ammoniak zu der Mischung gesetzt werden. Komensäure dagegen erzeugt in einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen, schwach gelblich gefärbten Niederschlag, welcher sich selbst in einem grofsen Ueberschufse von Essigsäure nicht auflöst. Weder Komensäure, noch Parakomensäure schlagen Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze nieder; sie bringen keine Veränderung hervor in Sublimat- oder Platinchloridlösung. Beide Säuren ertheilen der Lösung von Brechweinstein eine rothe Farbe, bringen aber keinen Niederschlag hervor. Auch in ihren Sibersalzen gleicht die Parakomensäure der Komensäure; es scheint, dafs sie deren zwei bildet. Beim Vermischen der freien Säure mit salpetersaurem Silberoxyd, entsteht ein reichlicher, weifser, körniger Niederschlag; hat man dagegen die Säure zuvor mit Ammoniak gesättigt, so ist der Niederschlag gelb und gelatinös. Ich versuchte das Atomgewicht der Parakomensäure mittelst einer kleinen Menge dieser Salze zu bestimmen, allein ich war bis jetzt nicht glücklich genug, eine hinlängliche Menge der Säure zur Wiederholung dieser Versuche

darzustellen. Es sey jedoch erwähnt, dafs beide Salze einige Procente Silber weniger gaben, als die entsprechenden komensauren Salze.

Beide Säuren geben mit Eisenoxydsalzen eine tiefrothe Farbe; nach einer Ruhe von mehreren Stunden liefert die Flüssigkeit kleine, harte, pechschwarze Krystalle. Beschreibung und Analyse des komensauren Salzes lasse ich hier folgen; die Krystalle, welche unter denselben Umständen Parakomensäure liefert, können hinsichtlich ihrer Eigenschaften und hinsichtlich ihres Ansehens von dem komensauren Salze nicht unterschieden werden, obgleich ihre Zusammensetzung wahrscheinlich verschieden ist.

Komensaures Eisenoxyd.

Fügt man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer kalten, ziemlich concentrirten Lösung von Komensäure, so wird die Flüssigkeit blutroth. Nach einigen Stunden wird diese Farbe blasser und eine beträchtliche Menge sehr kleiner pechschwarzer Krystalle setzt sich langsam an den Wänden und dem Boden des Gefäfses ab. Diese Krystalle haben viele Aehnlichkeit mit grob gepulverter Kohle, allein sie besitzen einen stärkeren Glanz. In chemischen Lehrbüchern wird angegeben, dafs Komensäure mit Eisenoxyd ein sehr lösliches Salz bilde. Dies ist jedoch ein Irrthum, welcher nur von dem Umstand herrühren kann, dafs dieses schwarze Pulver nur sehr wenig Aehnlichkeit mit einem Salze hat, wefshalb man es übersehen haben mag. Die Krystalle sind sehr hart, knirschen zwischen den Zähnen und besitzen kaum Geschmack. Werden sie schnell mit kaltem Wasser gewaschen, so läuft es beinah farblos ab, bleibt es jedoch einige Zeit damit in Berührung, so nimmt es eine röthliche (*pink*) Farbe an. Die Lösung der Krystalle in siedendem Wasser ist blafsroth, ihr Pulver dunkel rothbraun.

Sie wurden bei 100° getrocknet und analysirt:

I. 0,3534 Gr. Salz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,450 Gr. Kohlensäure und 0,0953 Gr. Wasser.

0,4230 Gr. Salz gaben 0,0784 Gr. Eisenoxyd.

II. 0,3510 Gr. Salz gaben 0,444 Gr. Kohlensäure und 0,0920 Gr. Wasser.

0,4696 Gr. Salz gaben 0,086 Gr. Eisenoxyd.

III. 0,4325 „ „ „ 0,081 „ „

IV. 0,3434 „ „ „ 0,0645 „ „

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	35,20	34,97	—	—
Wasserstoff	2,99	2,84	—	—
Sauerstoff	43,28	44,88	—	—
Eisenoxyd	18,53	18,31	18,72	18,76
	100,00	100,00.		

Aus diesen Zahlen läfst sich folgende Formel ableiten:

$C_{24}\ H_{11}\ O_{23},\ Fe_2\ O_3 = C_{12}\ H_2\ O_8 + 2HO + C_{12}\ H_2\ O_8 + HO + Fe_2O_3 + 4\ Aq. = \overline{K}o + {}_2HO + \overline{K}o + HO + Fe_2\ O_3 + 4\ Aq.$, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

			Berechnote Procente.
24 Aeq.	Kohle	1834,440	34,94
11 „	Wasserstoff	137,274	2,61
23 „	Sauerstoff	2300,000	43,80
1 „	Eisenoxyd	978,424	18,63
		5250,138	100,00.

Das Salz, welches zu den angeführten Analysen verwendet wurde, war von drei verschiedenen Darstellungen. Durch Einwirkung des komensauren Ammoniaks auf schwefelsaures Eisenoxyd erhält man dasselbe Salz. Bei der Eisenbestimmung desselben erhielt ich folgende Resultate: 0,2782 Gr. Salz gaben 0,052 Gr. = 18,69 pC. Eisenoxyd.

Fügt man schwefelsaures Eisenoxyd statt zu einer kalten, zu einer heifsen Auflösung von Komensäure und erhält die Mi-

schung einige Stunden bei einer Temperatur von 66° C., so setzen sich keine von den pechschwarzen Krystallen an. Auch die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwindet; die Lösung wird durchsichtig und färbt sich gelb. Gallusinfusion bewirkt in derselben keine Veränderung, Ferridcyankalium erzeugt einen tiefblauen, Ferrocyankalium dagegen einen weifsen Niederschlag, der sich allmälig blau färbt. Diese Reactionen zeigen deutlich, dafs das Eisenoxyd von der Komensäure zu Eisenoxydul reducirt wird. Die rothe Farbe wurde durch Zusatz von mehr Komensäure nicht wieder hergestellt, allein sie erschien augenblicklich wieder, als mehr schwefelsaures Eisenoxyd oder ein wenig Salpetersäure zugesetzt wurde. Die Flüssigkeit wurde nun mit einer beträchtlichen Menge schwefelsauren Eisenoxyds gemischt und dann 12 Stunden lang in einem heifsen Ofen stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die rothe Farbe von neuem verschwunden und auf dem Boden des Gefäfses fand sich eine kleine Menge glänzender, gelber Krystalle. Diese Krystalle waren nur klein, aber gröfser als die des komensauren Eisenoxyds; sie besafsen einen auffallenden Glanz und waren nur wenig in kaltem Wasser löslich. Beim Erhitzen entzündeten sie sich und hinterliefsen eine beträchtliche Menge schwarzen Eisenoxyd, was sie als das Eisenoxydulsalz einer organischen Säure charakterisirt. Werden diese Krystalle mit Kalilösung digerirt, so schlägt sich das Eisen als Eisenoxydul nieder; neutralisirt man die klare alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und fügt schwefelsaures Eisenoxyd hinzu, so erfolgt keine Farbenveränderung, welches deutlich zeigt, dafs die in den Krystallen enthaltene Säure keine Komensäure ist.

Chemische Untersuchung einiger fumarsauren Salze und der Constitution der Fumarsäure;

von *Theodor Rieckher.*

Die Fumarsäure wurde zuerst von Winkler in der fumaria officinalis aufgefunden; Vauquelin und später Braconnot, und Lassaigne fanden in dem Destillationsproduct der Aepfelsäure eine eigenthümliche Säure, ohne ihren näheren Zusammenhang mit der Fumarsäure zu ahnen; Pelouze*) war der erste, der sich mit den Producten der trockenen Destillation der krystallisirten Aepfelsäure abgab und zwei isomere Säuren entdeckte, die er Maleïnsäure und Paramaleïnsäure nannte. Demarçay**) wies später die Identität der Fumarsäure mit der Paramaleïnsäure nach, so dafs das Geschichtliche der Fumarsäure mit dem der Aepfelsäure zusammenfällt.

Das Auftreten zweier isomeren Säuren als Zersetzungsproducte einer zweibasischen Säure gab Veranlassung zu einer genaueren Untersuchung sowohl ihrer Salze als ihrer Constitution; beide unterscheiden sich wesentlich von einander, indem z. B. die eine bei einer Temperatur sich verflüchtigt, bei welcher die andere noch nicht flüchtig ist.

Die Wichtigkeit, die organischen Säuren dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft gemäfs zu untersuchen, um Näheres über ihre Constitution zu erfahren, hatte die Untersuchung der beiden Säuren im hiesigen (Giefsen) Laboratorium zur Folge. Herr Prof. Liebig übertrug mir die Untersuchung der fumarsauren Salze; ich verdanke ihm die hiezu verwandte Säure und hatte mich in Durchführung nachfolgender Arbeit stets seines gütigen Rathes zu erfreuen.

---

*) Diese Ann. Bd. XI. S. 263.
**) Diese Ann. Bd. XII. S. 16.

Die Fumarsäure (Paramaleïnsäure nach Pelouze) löst sich in 200 Theilen kalten Wassers, in kochendem ist sie leichter löslich; aus der heifsen, concentrirten Lösung krystallisirt sie in breiten, zusammengehäuften, dünnen Säulen bald mit rhomboëdrischer, bald mit sechsseitiger Basis (Pelouze); sehr häufig krystallisirt sie in kleinen Blättchen, an welchen man die Form der Krystallisation nur schwierig erkennen kann. Ihr Geschmack ist rein sauer, sie schmilzt sehr schwierig, und verflüchtigt sich erst in einer Temperatur, welche höher als 200°. In Weingeist und Aether ist sie löslich, ebenso in Salpetersäure von 1,40 sp. Gew., von letzterer wird sie selbst durch Kochen nicht zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie nicht in der Kälte; erst bei erhöhter Temperatur zeigt sich die Entwicklung von schwefliger Säure. Ein fumarsaures Alkali kann mit Platinchlorid gekocht werden, ohne Abscheidung von Platinmohr; die Fumarsäure wird durch eine kochende Lösung von doppelt chromsaurem Kali nicht zersetzt; Bleisuperoxyd mit Wasser angerührt und erwärmt, wirkt ebenfalls nicht darauf ein. Wird dagegen letzteres trocken mit der Säure gemischt und erwärmt, so beschlägt sich die Glasröhre zuerst mit Wasser, später erfolgt eine Zersetzung unter Feuererscheinung; ein Geruch nach Ameisensäure konnte nicht bemerkt werden.

Eine concentrirte Lösung der Säure bringt in einer Lösung von Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaurem Kalk, so wie in Baryt- und Kalkwasser keine Veränderung hervor; ein fumarsaures Alkali wird durch Chlorcalcium ebenfalls nicht gefällt. Das Silbersalz kann mit Wasser längere Zeit gekocht werden ohne Zersetzung; in verdünnter Salpetersäure ist es löslich.

Durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid unterscheidet sie sich von der Weinsäure und Traubensäure. Die bernsteinsauren Alkalien verhalten sich gegen Eisenoxydsalze wie die fumarsauren Salze. Dagegen ist fumarsaures Manganoxydul schwer löslich

und das bernsteinsaure krystallisirbar, das bernsteinsaure Zinkoxyd schwer löslich, das fumarsaure krystallisirbar. Die Fumarsäure ist viel schwerer löslich in Wasser und sublimirt ohne vorher zu schmelzen.

Eine kochende Lösung von doppelt chromsaurem Kali verändert die Fumarsäure nicht; Bernsteinsäure verhält sich ebenso, während Weinsäure und Traubensäure sogleich, Citronensäure, Essigsäure und Ameisensäure erst nach einiger Zeit zersetzt werden. Durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser unterscheidet sie sich von der Weinsäure und Traubensäure; verhält sich aber gegen Gypslösung der Weinsäure analog. Citronensaure Alkalien fällen eine Lösung von Chlorbarium und Chlorcalcium sogleich, während unter gleichen Umständen die fumarsauren keinen Niederschlag verursachen. Von der Ameisensäure weicht die Fumarsäure ab, durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze und Platinchlorid. Von der Essigsäure durch die Kupferoxyd- und Manganoxydul-Verbindung, die unlöslich sind.

Von der Maleïnsäure unterscheidet sich die Fumarsäure auf mannichfache Weise; die Maleïnsäure schmilzt bei 130° und kommt bei 160° ins Kochen; die Fumarsäure dagegen schmilzt nur mit grofser Schwierigkeit und verflüchtigt sich in einer Temperatur, die höher ist als 200°. Maleïnsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt sich in Fumarsäure; Fumarsäure, die sublimirt worden, ist in Maleïnsäure verändert (Pel.).

Die Löslichkeit der beiden isomeren Säuren ist sehr verschieden; während Fumarsäure in 200 Theilen Wasser löslich ist, löst sich Maleïnsäure sehr leicht in allen Verhältnissen. In Aether und Alkohol ist Fumarsäure leichter als in Wasser löslich; Maleïnsäure löst sich ebenfalls leicht in Alkohol. Der Geschmack der Fumarsäure in Wasser gelöst, ist rein sauer,

hrend die Maleïnsäure zwar ebenfalls sauer schmeckt, aber [illegible] sehr unangenehmen, Eckel erregenden Nachgeschmack besitzt. Gegen Kalkwasser verhalten sich beide Säuren gleich; es wird von keiner getrübt. Barytwasser wird durch Maleïnsäure weifs gefällt, der Niederschlag verwandelt sich jedoch nach einigen Minuten in glänzende Blättchen, die im Ueberschufs von Barytwasser wie von Säure gelöst werden. Fumarsäure fällt Barytwasser gar nicht; der krystallisirte Absatz von fumarsaurem Baryt, der sich aus concentrirten Lösungen nach und nach abscheidet, ist in der Säure wie im Fällungsmittel äufserst schwer löslich. Gegen Chlorcalcium verhalten sich beide Säuren analog; durch keine entsteht eine Fällung; das langsam aus concentrirten Lösungen sich ausscheidende Kalksalz ist im Wasser nur schwierig zu lösen. Mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, giebt die verdünnte Lösung der Maleïnsäure einen weifsen Niederschlag, der nach einigen Minuten sich zu glimmerartigen Blättchen umändert, analog dem äpfelsauren Bleioxyd. Bei concentrirten Flüssigkeiten und Ueberschufs an Bleisalz gesteht der Niederschlag zu einer kleisterartigen Masse (Pelouze). Das fumarsaure Bleioxyd, aus mäfsig concentrirten Lösungen und kalt dargestellt, bildet einen weifsen, voluminösen, nach und nach zusammensinternden Niederschlag, der seine Beschaffenheit nicht ändert. Aus verdünnten und kochendheifsen Lösungen krystallisirt ein grofser Theil des Salzes in glänzenden Blättchen, dem äpfelsauren Bleioxyd nicht unähnlich. Maleïnsäure mit Ammoniak versetzt, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich in farblose, durchsichtige Krystalle umändert. Unter denselben Umständen giebt Fumarsäure einen weifsen, nach 24 Stunden sich nicht verändernden Niederschlag.

Ich gehe nun zu den von mir untersuchten Salzen über.

Fumarsaures Bleioxyd.

$PbO,\ \overline{Fu} + 2Aq.$

Setzt man zu neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von Fumarsäure, so erhält man einen weifsen, schwer löslichen Niederschlag, der sich leicht absetzt. Aus heifsen und sehr verdünnten Lösungen krystallisirt er in feinen, flimmernden Nadeln. Verdünnte Salpetersäure löst ihn in der Kälte; eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd nimmt beim Kochen nur sehr wenig auf. Salpetersaures Bleioxyd scheint eine krystallisirte Verbindung damit einzugehen. In Wasser ist er schwer löslich, in heifsem leichter, in Alkohol unlöslich, durch Ammoniak wird er in ein basisches Salz verwandelt.

Er enthält 2 At. Wasser, die bei 100° weggehen; bei 200° wird er noch nicht verändert.

1) 1,220	lufttrocknen	Salzes	verloren	bei	100° 0,124	Wasser.
2) 0,924	»	»	»	»	100° 0,084	»
3) 0,787	»	»	»	»	100° 0,074	»
4) 1,086	»	»	»	»	200° 0,102	»

Der Wassergehalt berechnet sich in diesem Salze zu 2 At. und nicht zu 3 At., wie man bisher angenommen.

Die Formel des krystallisirten Salzes wäre: $PbO,\ C_4\ HO_3 + 2\ Aq.$

		berechn.	gefunden I.	II.	III.	IV.
1 At. Bleioxyd	= 1394,50	— 62,38				
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 27,56				
2 » Wasser	= 224,94	— 10,06	9,34	9,09	9,43	9,39
	2235,32	100,00.				

1) 0,288 wasserfreies Bleisalz gaben 0,272 schwefelsaures Bleioxyd = 0,200091 Bleioxyd.

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht der Verbindung zu 2009,2.

2) 0,336 wasserfreies Salz gaben 0,317 schwefelsaures Bleioxyd = 0,233194 Bleioxyd.

Hieraus das Atomgewicht = 2007,1.

Das wasserfreie Salz wäre $PbO, C_4 HO_3$.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Bleioxyd	=	1394,50	— 69,36	69,43	69,40
1 » Fumarsäure	=	615,88	— 30,64		
		2010,38	100,00.		

Setzt man zu basisch essigsaurem Bleioxyd Fumarsäure, oder behandelt man das neutrale Salz mit Ammoniak, so bekommt man ein basisches Bleisalz, das 3 At. Bleioxyd auf 1 At. Säure enthält.

Bei 100° verliert es etwas Wasser, das als hygroskopisch angesehen werden mufs; erst bei 200° wird es völlig wasserfrei; bei 230° wird es noch nicht zersetzt.

0,615 bei 230° getrocknetes Salz gaben 0,725 schwefelsaures Bleioxyd = 0,533331 Bleioxyd.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 4824,1.

Die Formel des basischen Bleisalzes wäre: $3PbO, C_4 HO_3$.

		berechnet		gefunden
3 At. Bleioxyd	=	4183,50	— 87,16	— 86,70
1 » Fumarsäure	=	615,88	— 12,84	
		4799,38	100,00.	

Ein Bleisalz mit 3 At. Wasser erhielt ich in Form eines voluminösen Niederschlags, als ich Bleiessig, der nur wenig basisches Salz enthalten mochte, mit Fumarsäure bei einem grofsen Ueberschufs von Wasser zusammen brachte.

Bei der Analyse verloren:

1) 0,483 Substanz bei 100° 0,071 Wasser.

2) 0,535 » bis zu 200° erhitzt 0,078 Wasser.

3) 1,084 bei 230° getrocknete Substanz gaben 1,023 schwefelsaures Bleioxyd = 0,7525 Bleioxyd = 69,32 pC.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 2008.

Das lufttrockne Salz hat die Zusammensetzung: $PbO, C_4HO_3 + 3 Aq$.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Bleioxyd	=	1394,50	— 59,39		
1 » Fumarsäure	=	615,88	— 26,27		
3 » Wasser	=	337,41	— 14,34	14,70	14,58
		2347,79	100,00.		

Das wasserfreie Salz hat dieselbe Formel wie das gewöhnliche, in seinem übrigen Verhalten unterschied es sich in Nichts von dem ersten Bleisalz mit 2 At. Wasser. Bei 230° wird es noch nicht zersetzt.

Ein Bleisalz, das 2 At. Säure auf 3 At. Basis enthielt, wurde erhalten mittelst Zersetzung des basisch essigsauren Bleioxyds durch saures fumarsaures Kali. Weifser, voluminöser, sich leicht absetzender Niederschlag, der bei 130° frei von Wasser ist und bei 230° noch nicht zersetzt wird.

1) 1,318 bei 200° getrocknetes Salz gaben 1,360 schwefelsaures Bleioxyd = 1,00044 Bleioxyd.

   Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 5435,09.

2) 1,934 bei 230° getrocknetes Salz gaben 2,022 schwefelsaures Bleioxyd = 1,48744 Bleioxyd.

   Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 5390.

   Die Formel dieser Verbindung wäre: $3PbO, 2C_4HO_3$.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
3 At. Bleioxyd	=	4183,50	— 77,26	77,50	76,91
2 » Fumarsäure	=	1231,76	— 22,74		
		5415,26	100,00.		

Fumarsaurer Baryt.

Bringt man mäfsig concentrirte und warme Lösungen von Fumarsäure und essigsaurem Baryt zusammen, so setzt sich

selbst nach einigen Stunden kein fumarsaurer Baryt ab. Reibt man aber mit einem Glasstab die Wände des Glases, so setzt sich fast augenblicklich an die geriebene Stelle ein krystallinisch körniger Niederschlag, der sich bei längerem Stehen noch vermehrt. Bringt man beide Lösungen kochend und sehr concentrirt zusammen, so setzt sich das Barytsalz als Pulver nieder.

Krystallinisch körnige Masse, in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Fumarsäure sehr schwer löslich, welch' letztere Thatsache an einem sauren Barytsalze sehr zweifeln läfst.

Bei der Analyse ergab sich:

0,837 Substanz verloren bei 100° 5 Milligramme

0,518 » » » 200° 5 » Das Salz ist demnach wasserfrei und erträgt eine Temperatur von 230° ohne zersetzt zu werden.

0,394 bei 230° getrocknetes Salz gaben 0,307 schwefelsauren Baryt = 0,23818 Baryt.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 1582,0.

Die Formel des Barytsalzes wäre: $BaO, C_4 H O_3$.

		berechnet	gefunden
1 At. Baryt	= 956,88	60,84	60,45
1 » Fumarsäure	= 615,88	39,16	
	1572,76	100,00.	

Setzt man zu saurem fumarsaurem Kali kohlensauren Baryt und erwärmt, so wird fumarsaurer Baryt gebildet; die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Schwefelsäure eine schwache Trübung, da der fumarsaure Baryt in Wasser nicht absolut unlöslich ist. Es existirt demnach ein Doppelsalz von Baryt mit Kali nicht.

Fumarsaurer Strontian.

Setzt man zu essigsaurem Strontian eine mäfsig concentrirte Lösung von Fumarsäure, so bleibt die Flüssigkeit hell; nach einigen Minuten fängt sie an sich zu trüben und ein weifses

krystallinisches Pulver abzusetzen, dessen Menge sich nach und nach bedeutend vermehrt. Bei Anwendung von concentrirten Lösungen schlägt sich das Strontiansalz augenblicklich nieder. In Wasser und Weingeist ist es ebenso schwer löslich, wie das Barytsalz, unterscheidet sich aber durch seine schnellere Ausscheidung und durch seinen Wassergehalt.

1) 0,222 Substanz verloren bei 100° 0,044 Wasser.
2) 0,329 „ „ „ 200° 0,068 „

Bei 100° hält das Salz immer noch etwas Wasser zurück; bei 200° ist es wasserfrei und wird bei 230° noch nicht zersetzt.

Die Formel des wasserhaltigen Salzes ist $SrO, C_4 H O_3 + 3 Aq$.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Strontian	=	647,28	— 40,44		
1 „ Fumarsäure	=	615,88	— 38,48		
3 „ Wasser	=	337,41	— 21,08	19,82	20,66
		1600,57	100,00.		

0,160 bei 230° getrocknetes Salz gaben 0,117 kohlensauren Strontian = 0,081986 Strontian.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 1262,4.

Das wasserfreie Salz $SrO, C_4 H O_3$ bestünde demnach aus

		berechnet		gefunden
1 At. Strontian	=	647,28	— 51,24	— 51,22
1 „ Fumarsäure	=	615,88	— 48,76	
		1263,16	100,00.	

Fumarsaurer Kalk.

Durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Kalke und Fumarsäure. Beim Abdampfen an der Luft erhält man kleine, harte, starkglänzende Krystalle, die in Wasser sich schwer lösen, in Weingeist unlöslich sind.

Dieses Salz findet sich in der fumaria officinalis.

1) 0,557 lufttr. Salz verl. bei 100° 0,138 Wass.
2) 0,325 » » bei 200° — 0,085 »
3) 0,265 » » » 200° — 0,067 »
4) 0,260 » » » 100° — 0,064 } Mittel 0,066 Wasser.
» 230° — 0,069 }

Das krystallisirte Salz hat demnach die Formel $CaO, C_4 H O_3 + 3 Aq$.

		berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
1 At. Kalk	= 356,01	— 27,19				
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 47,04				
3 » Wasser	= 337,41	— 25,77	24,77	26,15	25,27	25,57
	1309,30.					

1) 0,593 bei 200° getrocknetes Salz gaben 0,513 schwefelsauren Kalk = 0,2129 Kalk.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 990.

2) 0,167 bei 230° getrocknetes Salz gaben 0,147 schwefelsauren Kalk = 0,061061 Kalk.

Hieraus das Atomgewicht = 974,1.

Das wasserfreie Kalksalz hat die Formel $CaO, C_4 H O_3$,

		berechnet	gefunden I.	II.
1 At. Kalk	= 356,01	— 36,66	35,90	36,55
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 63,34		
	971,89	100,00.		

Fumarsaure Magnesia.

Versetzt man eine Lösung von essigsaurer Magnesia mit Fumarsäure, so bilden sich selbst beim Abdampfen zur Syrupconsistenz der Flüssigkeit keine Krystalle. Bringt man aber im Wasserbade die Flüssigkeit zur Trockene, läfst bei 100° den gröfsten Theil der freigewordenen Essigsäure verdampfen, so erhält man beim Uebergiefsen des Rückstandes mit Alkohol ein weifses Pulver, das die fumarsaure Magnesia darstellt. Sie ist

in Wasser sehr leicht löslich und kann aus ihren nicht zu verdünnten Lösungen durch Alkohol gefällt werden. Beim Abdampfen der syrupdicken Masse hat sie viel Aehnlichkeit mit dem tartarus boraxatus des Pharmaceuten.

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes:

0,138 gaben 0,033 reine Magnesia; hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 1080.

Bei 100° hält die fumarsaure Magnesia noch 2 At. Wasser zurück; ihre Formel ist dann $MgO, C_4 H O_3 + 2$ Aq.

			berechnet	gefunden
1 At.	Magnesia	= 258,35	— 23,50	— 23,19
1 „	Fumarsäure	= 615,88	— 56,04	
2 „	Wasser	= 224,94	— 20,46	
		1099,17	100,00.	

Bis zu 200° erhitzt, erhält man folgende Resultate:

1) 0,227 lufttr. Salz verl. bei 200° — 0,079 Wasser.

2) 0,199 „ „ bei 200° — 0,070.

Das lufttrockne Salz hat die Formel $MgO, C_4 H O_3 + 4$ Aq. und besteht aus:

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1 At.	Magnesia	= 258,35	— 19,51		
1 „	Fumarsäure	= 615,88	— 46,51		
4 „	Wasser	= 449,88	— 33,98	34,80	34,16
		1324,11	100,00.		

Der gröfsere Wassergehalt in den gefundenen Resultaten rührt von der hygroskopischen Beschaffenheit des Salzes.

0,171 bei 200° getrocknetes Salz gaben 0,051 reine Magnesia.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 850.

Das wasserfreie Salz wäre demnach $MgO, C_4 H O_3$.

	berechnet		gefunden
1 At. Magnesia	= 258,35	— 29,55	— 29,82
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 70,45	
	874,23	100,00.	

Fumarsaures Zinkoxyd.

Zinkoxyd auf trockenem Wege dargestellt, wird von Fumarsäure äufserst langsam aufgenommen; leichter geht es mit dem frisch gefällten Zinkoxydhydrat. Am besten löst man in essigsaurem Zinkoxyd in der Wärme Fumarsäure auf und läfst an einem warmem Orte langsam die Flüssigkeit verdunsten; das so erhaltene fumarsaure Zinkoxyd besteht aus regelmäfsigen, vierseitigen, prismatischen Krystallen, die an der Luft nicht verwittern, sich in Wasser lösen, sowie auch in verdünntem Alkohol; die Lösung wird durch Ammoniak gefällt.

1) 0,521 Zinksalz verloren bei 100° 0,067 Wasser, bei 200° noch 2 Milligramme, gesammter Verlust 0,069.

2) 0,258 Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,114 Zinkoxyd.

3) 0,131 Substanz gaben 0,058 Zinkoxyd.

4) 0,460 » » 0,206 Zinkoxyd.

Aus 2) berechnet sich das Atomgew. der Verb. zu 1139.
aus 3) » 1154.
aus 4) » 1123.

Das bei 120° getrocknete Salz hätte die Formel $ZnO, C_4 H O_3$.

	berechnet		gefunden II.	III.	IV.
1 At. Zinkoxyd	= 503,22	— 44,96	44,22	44,40	44,78
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 55,04			
	1119,10	100,00.			

Das krystallisirte dagegen $2(ZnO, C_4 H O_3) + 3$ Aq.

	berechnet		gefunden I.
2 At. Zinkoxyd	= 1006,44	— 39,07	
2 » Fumarsäure	= 1231,76	— 47,83	
3 » Wasser	= 337,41	— 13,10	13,24
	2575,62		

Ein anderes, schöner und regelmäfsiger krystallisirtes Zinksalz wurde durch langsames Abdampfen erhalten, es verwitterte an der Luft und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,491 lufttrocknes Zinksalz verloren bei 200° getrocknet 0,142 Wasser.

2) 0,339 bei 200° 0,099.

3) 0,331 bei 200° getrocknetes Salz gaben 0,162 Zinkoxyd = 44,87 pC.

4) 0,471 bei derselben Temperatur getrocknet, gaben 0,211 Zinkoxyd = 44,80 pC.

Daraus ergiebt sich für das wasserhaltige Salz die Formel $ZnO, C_4 H O_3 + 4$ Aq.

	berechnet		gefunden I.	II.
1 At. Zinkoxyd	= 503,22			
1 » Fumarsäure	= 615,88			
4 » Wasser	= 449,88	— 28,62	28,92	29,20
	1568,98.			

Die Analysen 3 und 4 stimmen mit der oben gegebenen Formel des wasserfreien Salzes gut überein.

Fumarsaures Zinkoxyd wurde mit fumarsaurem Kali gekocht; beim Abdampfen wurde eine krystallinische Verbindung, die Kali und Zinkoxyd enthielt, erhalten und analysirt; 0,642 Salz wurden geglüht, das kohlensaure Kali mit Wasser ausgewaschen, in Chlorkalium verwandelt und als Platinchloridkalium gefällt. Das Zinkoxyd betrug nach Abzug der Asche des verbrannten Filters 0,189; das erhaltene Platindoppelsalz entsprach

0,170 reinen Kalis. Es verhält sich 0,189 (das erhaltene Zinkoxyd) zu 0,170 (zum erhaltenen Kali) wie das Atomgewicht des Zinkoxyd 503,226 zu $x = \frac{0{,}170 \cdot 503{,}226}{0{,}189} = 453$. Diese Zahl ist aber um 140 kleiner als das Atomgewicht des Kali; folglich waren die erhaltenen Krystalle nur ein Gemenge beider Salze. Ein Doppelsalz scheint demnach nicht zu existiren.

Fumarsaures Kupferoxyd.

Setzt man zu neutralem essigsaurem Kupferoxyd Fumarsäure und erwärmt, bis die Säure sich gelöst, so scheidet sich nach wenigen Minuten das Kupferoxyd als bläulich grünes, krystallinisches Pulver ab. Kocht man das Kupfersalz mit Fumarsäure, so erfolgt keine Lösung; in Wasser und Weingeist ist es sehr schwer löslich. In verdünnter Salpetersäure ist es sehr leicht löslich; die Fumarsäure scheidet sich jedoch bald ab, und das Kupferoxyd bleibt an die Salpetersäure gebunden.

0,215 lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,038 Wasser = 17,67 pC., was etwas mehr als 2 At. Wasser beträgt.

0,188 bei 100° getrocknetes Salz gaben geglüht 0,076 Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des Salzes bei 100° wäre $CuO, C_4 H O_3 + Aq$.

		berechnet	gefunden
1 At. Kupferoxyd	= 495,69	— 40,39	— 40,42
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 50,45	
1 » Wasser	= 112,47	— 9,16	
	1227,04	100,00.	

1) 0,260 lufttrockenes Salz verloren bei 200° 0,062 Wasser.

2) 0,218 bei derselben Behandlung 0,051 Wasser.

Dieser Wassergehalt beträgt 3 At. und führt zur Formel $CuO, C_4 H O_3 + 3 Aq$.

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1 At. Kupferoxyd	= 495,69	— 34,20		
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 42,52		
3 » Wasser	= 337,41	— 23,23	23,84	23,39
	1448,98	100,00.		

0,260 bei 200° getrocknetes Salz gaben geglüht 0,115 Kupferoxyd.

Hieraus für das wasserfreie Salz die Formel CuO, C_4HO_3.

		berechnet	gefunden
1 At. Kupferoxyd	= 495,69	— 44,59	— 44,49
1 » Fumarsäure	= 615,88	— 55,41	
	1111,57	100,00.	

Erhitzt man das fumarsaure Kupferoxyd über 200°, gegen 230°, so fängt es an abermals an Gewicht abzunehmen.

0,215 verloren bei dieser Temperatur 0,071 = 33,02 pC.

0,151 bei derselben Temperatur getrocknet, gaben 0,073 Kupferoxyd = 48,34 pC.

Das Salz hatte sich etwas gebräunt; durch die Analyse ergiebt es sich, dafs es theilweise schon zersetzt war.

Es ist unter den fumarsauren Salzen, mit Ausnahme des Ammoniak- und Quecksilbersalzes, das einzige, das sich unter 230° schon zu zersetzen anfängt.

Kocht man das fumarsaure Kupferoxyd mit fumarsaurem Kali, so wird es nicht davon gelöst. Wird der voluminöse Niederschlag auf einem Filter ausgewaschen und getrocknet, so enthält er nach dem Glühen keine Spur von Kali; das geglühte Salz zeigt keine alkalische Reaction, noch zeigt Platinchlorid in der mit Salzsäure versetzten Lösung eine Spur Kali an.

Versetzt man fumarsaures Kupferoxyd mit wäfsrigem Ammoniak, so erhält man beim Erwärmen eine dunkelblaue Flüssigkeit, die vorsichtig mit Alkohol gemischt, das Kupferoxyd-

ammoniaksalz in blauen, zarten Nadeln von seidenartigem Glanze fallen läfst. Ich habe dieses Salz nicht näher untersucht.

Fumarsaures Manganoxydul.

Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Manganoxydul mit Fumarsäure und erwärmt, so erhält man ein in Wasser schwer lösliches, gelblich weifses Pulver; in Alkohol unlöslich, in verdünnten Säuren unter Zersetzung löslich.

1) 0,323 lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,085 Wasser.

2) 0,197 lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,051 Wasser.

Bei 200° verloren diese beiden Quantitäten nur noch 2—3 Milligramme.

3) 0,120 bei 200° getrocknetes Salz gaben 0,053 Manganoxydul-oxyd = 0,0493134 Manganoxydul.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 1085,07.

Das lufttrockne Salz hat die Formel $MnO, C_4 H O_3 + 3 Aq$.

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Manganoxydul	=	445,90	— 31,87		
1 » Fumarsäure	=	615,88	— 44,02		
3 » Wasser	=	337,41	— 24,11	24,31	24,88.
		1399,19	100,00.		

Das wasserfreie Salz $MnO, C_4 H O_3$ besteht aus:

		berechnet		gefunden III.
1 At. Manganoxydul	=	445,90	— 41,05	41,09
1 » Fumarsäure	=	615,88	— 58,95	
		1061,78	100,00.	

Fumarsaures Kobaltoxydul.

Setzt man zu essigsaurem Kobaltoxydul Fumarsäure, so erhält man eine rothgefärbte Flüssigkeit, die durch Abdampfen nicht krystallisirt. Die concentrirte Lösung wird durch Alkohol

gefällt, und das so erhaltene Kobaltoxydulsalz mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Es stellt ein rosenrothes Pulver dar, leicht löslich in Wasser, weniger löslich in verdünnntem Weingeist, durch Alkohol aus seinen concentrirten Lösungen fällbar. Die wäfsrige Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt.

1) 0,413 lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,066 Wasser = 15,97 pC., was beinahe 2 At. Wasser = ⅔ vom ganzen Wassergehalt.

2) 0,413 verloren bei 200° 0,091 } arith. Mittel 0,098.
bei 230° 0,106 }

3) 0,474 bei 200° gut ausgetrocknete Substanz, gaben in einer Glaskugel im Sauerstoffgas verbrannt 0,239 Superoxyd, das jedoch mit Oxyd gemischt war, da das berechnete Superoxyd um 8 pC. zu niedrig ausfiel; das erhaltene Superoxyd in einem Strom von Wasserstoff reducirt, gab 0,161 metallisches Kobalt, das 0,204632 Oxydul entspricht.

Das wasserhaltige Salz hat die Formel $CoO, C_4HO_3 + 3 Aq.$ und besteht aus:

			berechnet	gefunden
1 At. Kobaltoxydul	= 468,99	—	32,97	
1 » Fumarsäure	= 615,88	—	43,31	
3 » Wasser	= 337,41	—	23,72	— 23,84
	1422,28.			

Das wasserfreie Salz CoO, C_4HO_3 besteht aus:

			berechnet	gefunden
1 At. Kobaltoxydul	= 468,99	—	43,23	— 43,17
1 » Fumarsäure	= 615,88	—	56,77	
	1084,87		100,00.	

Fumarsaures Nickeloxyd.

Wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Die Lösung von fumarsaurem Nickeloxyd kann bis zur Syrupconsistenz einge-

dampft werden, ohne dafs sie krystallisirt. Aus den vorigen Lösungen durch Alkohol gefällt, stellt es ein hellmattgrünes Pulver dar, in Wasser, wäfsrigem Weingeist, wie in Ammoniak löslich,

0,370 Substanz verloren bei 100° 0,084 Wasser = 26,49 pC.

0,196 „ „ „ 200° 0,060 „ = 30,61 pC.

Bei 100° gehen etwas mehr als 3 At. Wasser hinweg, bei 200° ist das vierte Atom vollständig ausgetrieben. Bringt man die Temperatur bis auf 230°, so fängt es an sich zu färben, der Gewichtsverlust ist bei dieser Temperatur 36,22 pC., eine partielle Zersetzung hat also schon begonnen.

0,134 bei 200° getrocknete Substanz gaben 0,0575 reines Nickeloxyd.

Hieraus das Atomgewicht der Verbindung = 1077.

Die Formel des wasserhaltigen Salzes ist NiO, $C_4 H O_3$ + 3 Aq.

		berechnet	gefunden
1 At. Nickeloxyd	= 469,68	— 30,60	
1 „ Fumarsäure	= 615,88	— 40,10	
4 „ Wasser	= 449,88	— 29,30	— 30,61
	1535,44	100,00.	

Das wasserfreie Salz bei 200° dagegen Ni O, C_4 H O_3.

		berechnet	gefunden
1 At. Nickeloxyd	= 469,78	— 43,27	— 42,92
1 „ Fumarsäure	= 615,88	— 57,73	
	1085,56	100,00.	

Neutrales fumarsaures Kali.

Sättigt man Fumarsäure mit kohlensaurem Kali und dampft ab, so efflorescirt das neue Kalisalz sehr leicht: am Boden des Gefäfses setzen sich bei gehöriger Concentration helle, glänzende, gestreifte Säulen ab, die zu klein sind, um näher bestimmt zu werden. Bei 100° giebt es mit Leichtigkeit 2 At. Wasser ab, indem er verwittert. In Wasser ist es sehr löslich, in verdünntem Weingeist weniger; aus concentrirten Lösungen

kann es durch Alkohol gefällt werden. Häufig erhält man bei diesem Procefs eine salzartige, flüssige Verbindung, die erst nach 12—24 Stunden zu einem krystallinischen Pulver sich umsetzt. Versetzt man eine concentrirte wäfsrige Lösung vorsichtig mit Essigsäure, so scheidet sich ein saures Salz ab, das in Wasser schwerer löslich ist, als das neutrale.

Der Wassergehalt des aus Wasser krystallisirten, so wie des durch Alkohol gefällten ist derselbe.

I. 0,504 Substanz verloren bei 100° 0,086 Wasser (aus Wasser krystallisirt).

II. 0,596 Substanz bei 100° 0,099 Wasser (durch Alkohol gefällt).

0,544 lufttrockne Substanz gaben 0,331 kohlensaures Kali durch Glühen = 0,22534 Kali.

Das krystallisirte Salz hat demnach die Formel KO, C_4 H O_3 + 2 Aq.

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1 At. Kali	= 589,91	—	41,23	— 41,42	
1 » Fumarsäure	= 615,88	—	43,05		
2 » Wasser	= 224,94	—	15,72	— 17,06	16,61
	1430,73.				

Saures fumarsaures Kali.

Sättigt man eine bekannte Quantität Fumarsäure mit kohlensaurem Kali, und setzt noch die gleiche Menge Fumarsäure zu, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen sehr regelmäfsige Krystalle eines sauren Kalisalzes giebt, das bei 200° nur wenige Milligramme verliert, bei dieser Temperatur nicht verwittert und schwerer löslich ist als das neutrale Salz.

Fügt man zu einer kaltgesättigten Lösung von neutralem fumarsaurem Kali Fumarsäure in dem Verhältnifs, dafs ein saures

Salz entsteht und befördert die Lösung der Säure durch etwas Wärme, so schlägt sich das saure Salz sehr bald in Form unregelmäfsiger Nadeln nieder, die durch Umkrystallisiren regelmässiger und schöner erhalten werden.

0,888 verloren bei 100° nur 6 Milligramme; bei 200° noch weitere 3 Milligramme.

I. 0,496 Substanz, bei 230° getrocknet, gab 0,284 schwefelsaures Kali = 0,153549 Kali.

II. 0,415 Substanz, bei derselben Temperatur getrocknet, gaben 0,236 schwefelsaures Kali = 0,127598 Kali.

Das Atomgewicht der Verbindung ergiebt sich aus:

I. = 1903,6

II. = 1916,8.

Die Formel dieses Salzes wäre $KO, C_4HO_3 + C_4HO_3, HO$.

			berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Kali	=	589,91	— 30,49	—	30,95	30,70
2 » Fumarsäure	=	1231,76	— 63,70			
1 » Wasser	=	112,47	— 5,81			
		1934,14.				

Fumarsaures Natron.

Durch Sättigen von Fumarsäure mit kohlensaurem Natron erhält man eine Flüssigkeit, aus der man das Natronsalz entweder durch Abdampfen und Krystallisiren, oder durch Fällen mit Alkohol erhalten kann. Das durch Alkohol gefällte ist ein krystallinisch-körniges Pulver; das krystallisirte besteht aus Nadeln oder regelmäfsigen Säulen, je nach der Concentration der Lösung. Beide Salze besitzen einen verschiedenen Wassergehalt.

I. 0,391 durch Alkohol niedergeschlagenes Salz verloren bei 100° 0,039 Wasser.

II. 0,546 desselben Salzes verloren bei 100° 0,066 Wasser.

III. 0,511 durch Alkohol niedergeschlagenes und bei 200° getrocknetes Salz gaben nach Abzug von unverbrannter Kohle 0,339 kohlensaures Natron = 0,19856 Natron.

IV. 0,382 krystallisirten und bei 200° getrockneten Salzes gaben nach Abzug von unverbrannter Kohle 0,252 kohlensaures Natron = 0,14760 Natron.

V. 0,591 krystallisirtes Salz verloren bei 100° 0,142 Wasser
bei 200° 0,155 »

Hieraus das arithmetische Mittel = 0,148 Wasser.

Aus III. und IV. berechnet sich das Atomgewicht der Verbindung zu 1007 und 1002.

Formel des durch Alkohol gefällten Salzes $NaO, C_4 H O_3 + H O$.

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1 At. Natron	= 390,89	—	34,93		
1 » Fumarsäure	= 615,88	—	55,03		
1 » Wasser	= 112,47	—	10,04	9,97	10,09
	1119,24		100,00.		

Formel des krystallisirten Salzes $NaO, C_4 H O_3 + 3 Aq$.

			berechnet		gefunden V.
1 At. Natron	= 390,89	–	29,08		
1 » Fumarsäure	= 615,88	—	45,82		
3 » Wasser	= 337,41	—	25,10	—	25,12
	1344,18		100,00.		

Formel des wasserfreien Salzes $NaO, C_4 H O_3$.

			berechnet		gefunden III.	gefunden IV.
1 At. Natron	= 390,89	–	38,82	–	38,85	38,69
1 » Fumarsäure	= 615,88	—	61,18			
	1006,77		100,00.			

Versucht man es, ein saures Natronsalz darzustellen, so erhält man beim Abdampfen ein Salz in warzenförmig vereinigten Blättchen, das in verdünntem Weingeist ziemlich löslich, durch Alkohol aber gefällt wird. Bis zu 100° erhitzt verliert es nur wenige Milligramme, wie das saure Kalisalz; bei 200° wird ein Theil der Säure abgeschieden, der an das Uhrglas sich sublimirt. Bei einem Versuch, das Natron zu bestimmen, sublimirt beim Erhitzen im Platintiegel der gröfste Theil der ungebundnen Säure. Das Salz war demnach nur ein Gemenge von neutralem fumarsaurem Natron mit Fumarsäure; ein saures Natronsalz scheint nicht zu existiren. Ein Kali- und Natrondoppelsalz zu erhalten, mifslang ebenfalls; das krystallinische Product gab, geglüht und als Chlormetall durch Platinchlorid gefällt, stets zu wenig Kali.

Fumarsaures Ammoniak.

Sättigt man Fumarsäure mit kohlensaurem Ammoniak und verdampft die Lösung in der Wärme bei gewöhnlicher Temperatur, so verliert sie Ammoniak und reagirt sauer. Mit Ammoniak im Ueberschufs unter einer Glocke neben kaustischen Kalk gesetzt, verdampft sie sehr langsam; man erhält grofse, regelmäfsige Krystalle, die sauer reagiren und nach der Analyse als ein saures Ammoniaksalz sich erweisen.

Saures fumarsaures Ammoniak.

Das saure Ammoniaksalz bildet sich am schönsten durch langsames Verdunsten der wäfsrigen Lösung über Schwefelsäure und Kalk. Die Krystalle*) dieses Salzes gehören in das zwei- und eingliedrige System; sie bilden vierseitige Säulen, abgestumpft zu sechsseitigen; begrenzt durch die grade Endfläche c und die schiefe Endfläche d.

---

*) Diese Bestimmung verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Kopp.

Das Ammoniaksalz löst sich in Wasser und Weingeist. Aus dem lufttrocknen Salze wurde das Ammoniak mittelst Platinchlorid bestimmt.

0,346 Substanz gaben 0,600 Platinsalmiak = 13,3407 pC. Ammoniak.

1,504 Substanz gaben 2,758 Platinsalmiak = 14,07 pC. Ammoniak.

Das arithmetische Mittel hieraus ist 13,70 pC.

Die Formel des Ammoniaksalzes wäre $N\,H_3,\ H\,O + 2C_4\,H\,O_3$.

			berechnet	gefunden
1 At. Ammoniak	= 214,47	—	13,76	— 13,70
2 » Fumarsäure	= 1231,76	—	79,01	
1 » Wasser	= 112,47	—	7,23	
	1558,70		100,00.	

Ein Doppelsalz von Ammoniak mit Kali wurde darzustellen versucht. Die krystallinische Masse wurde im Platintiegel geglüht, das kohlensaure Kali in Chlorkalium verwandelt und mit Platinchlorid gefällt. Zwei Versuche, die gemacht wurden, gaben ungünstige Resultate; der erste ergab 19,16 pC., der zweite 32,27 pC. Kali. Der Rechnung nach mufsten 27,45 pC. erhalten werden.

Da die Existenz eines Kali-Ammoniaksalzes sehr in Zweifel gestellt war, so versuchte ich es nicht, ein Doppelsalz von Natron mit Ammoniak darzustellen.

Fumarsaures Quecksilberoxydul.

Setzt man zu salpetersaurem Quecksilberoxydul eine Lösung von Fumarsäure oder eines fumarsauren Alkalis, so erhält man einen weifsen, krystallinischen, sich leicht absetzenden Niederschlag, der bei 100° seine Farbe nicht verändert und nicht merklich an Gewicht verliert.

Das Quecksilberoxydulsalz durch Schwefelammonium zu zersetzen, gab ein ungünstiges Resultat; besser gelang es, das Quecksilberoxydul als Calomel zu bestimmen.

2,098 bei 100° getrocknetes Salz gaben 1,925 Quecksilberchlorür = 1,70323 Quecksilberoxydul.

Das fumarsaure Quecksilberoxydul Hg_2O, C_4HO_3 besteht demnach aus:

		berechnet	gefunden
1 At. Quecksilberoxydul	= 2631,64	— 81,03	— 81,13
1 „ Fumarsäure	= 615,88	— 18,97	
	3247,52	100,00.	

Wird eine kochende Lösung von Quecksilberchlorid mit Fumarsäure versetzt, so scheiden sich beim Erkalten beide Körper unverbunden ab. Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Fumarsäure gekocht, verhält sich ebenso; fein geriebenes Quecksilberoxyd wird selbst bei erhöhter Temperatur von Fumarsäure nicht aufgenommen. Quecksilberchlorid wird durch ein fumarsaures Alkali gefällt. Der erhaltene gelblichweifse Niederschlag zeigte sich unter der Loupe als ein Gemenge von 2 Salzen, einem weifsen, krystallinischen und einem gelben in Nadeln. Ich habe diese beiden Salze nicht näher untersucht.

Fumarsaures Silberoxyd.

Das Silbersalz wurde durch Zersetzen von fumarsaurem Kali mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Die Atomgewichtbestimmung kann nicht durch Glühen des Salzes erzielt werden, da beim Erhitzen die Masse Feuer fängt und wie Schiefspulver abbrennt. Das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt.

2,186 bei 100° getrocknetes Silbersalz gaben 1,889 Chlorsilber = 1,52825 Silberoxyd.

Das Silbersalz enthält:

			berechnet	gefunden
1 At. Silberoxyd	=	1451,60	— 70,21	— 69,90
1 » Fumarsäure	=	615,88	— 29,79	
		2067,48	100,00.	

Fumarsaures Eisenoxyd.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird von Fumarsäure weder in der Kälte noch in der Wärme aufgenommen. Versetzt man aber säurefreies Eisenchlorid mit fumarsaurem Kali, so erhält man einen voluminösen, zimmtbraunen Niederschlag, der sich schwer auswaschen läfst und dem bernsteinsauren Eisenoxyd in seinen physikalischen Eigenschaften ähnlich ist. In Ammoniak unlöslich; in Säuren löslich.

Der in der Kälte, so wie der in der Siedhitze erhaltene Niederschlag besitzt dieselbe chemische Zusammensetzung. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ferrocyankalium versetzt, nur eine Trübung, so dafs nur ganz geringe Spuren von Eisenoxyd ungefällt zurückgeblieben waren.

I. 0,963 kalt gefälltes und bei 200° getrocknetes Salz gaben 0,429 Eisenoxyd.

II. 0,611 heifs gefälltes und bei derselben Temperatur getrocknet 0,267 Eisenoxyd.

III. 0,584 kalt gefälltes gaben unter denselben Umständen 0,256 Eisenoxyd.

Hieraus ergiebt sich die Formel des fumarsauren Eisenoxyds = $Fe_2\ O_3,\ 2C_4\ H\ O_3$.

			berechnet	gefunden I.	II.	III.
1 At. Eisenoxyd	=	978,42	— 44,22	— 44,54	43,70	44,00
2 » Fumarsaure	=	1231,76	— 55,78			
		2210,18	100,00.			

Es ist demnach 2/3 fumarsaures Eisenoxyd.

Mit Chromoxyd und Thonerde scheint die Fumarsäure keine Verbindung einzugehen.

Digerirt man saures fumarsaures Kali mit basisch salzsaurem Antimonoxyd in der Wärme und filtrirt nach einigen Stunden ab, so enthält die Flüssigkeit keine durch Schwefelwasserstoff nachweisbare Spur von Antimonoxyd gelöst. Eine dem Brechweinstein analoge Verbindung existirt demnach nicht.

Fassen wir die Resultate zusammen, so ergiebt sich, dafs die Fumarsäure unter die Zahl der einbasischen Säuren gerechnet werden mufs. Der Mangel eines sauren Baryt- und sauren Silbersalzes, so wie eines sauren Salzes aus der Magnesia-Reihe sprechen unzweideutig dafür.

Besonders charakterisirt sich die Fumarsäure durch das Verhalten ihrer Salze gegen Säuren. Alle fumarsauren Salze geben in Berührung mit einer Mineralsäure ihre Basis an letztere, und die Fumarsäure fällt ihrer Schwerlöslichkeit zu Folge krystallisirt heraus; diefs habe ich an allen untersuchten Salzen bestätigt gefunden.

Einige Anomalien finden sich unter den fumarsauren Salzen; so z. B. sind in der Magnesia-Gruppe das Manganoxydul- und Kupferoxydsalz schwer löslich, während das Magnesia-, Zink-, Nickel- und Kobaltsalz löslich sind; bei 100° ist das Manganoxydul- und Zinksalz trocken, während das Nickel- und Kobaltsalz noch 1 At., das Magnesiasalz noch 2 At. Wasser zurückhalten, die erst bei 200° entweichen.

Ueber Maleïnsäure, Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung ihrer wichtigsten Salze;

von Dr. *Ph. Büchner*, jun.

Die Maleïnsäure ist schon Gegenstand vielfältiger und genauer Untersuchung gewesen. Nicht nur wurde ihre Darstellung mannichfaltig versucht, die Eigenschaften derselben genau bestimmt, es sind auch ausserdem einige ihrer Verbindungen dargestellt und analysirt worden. Indessen sind die wichtigsten derselben, sowohl ihrer Darstellung, als ihrer Zusammensetzung nach, zur Zeit noch unbekannt geblieben. Dieses hat mich, auf den Wunsch des Hrn. Prof. Liebig, veranlasst, die Maleïnsäure nochmals zum Gegenstande einer ausführlicheren Arbeit zu wählen.

Zur leichteren Uebersicht und der Vollständigkeit des Ganzen schien es mir zweckmäfsig, ehe ich zur Beschreibung der einzelnen Salze übergehe, das hauptsächlichst Wichtigste hier kurz wiederzugeben, was Pelouze und Liebig über die Maleïnsäure selbst veröffentlicht haben.

Die Maleïnsäure ist bekanntlich ein Zersetzungsproduct der Aepfelsäure bei höherer Temperatur. Unterwirft man Aepfelsäurehydrat in einer damit zum vierten Theile angefüllten Retorte einer raschen Destillation, so destillirt zuerst Wasser und später erscheinen stark sauer riechende Dämpfe, welche in einer Vorlage aufgefangen und abgekühlt, sich mit dem gleichzeitig übergegangenen Wasser zu einer sehr sauer schmeckenden, eigenthümlich schwach brenzlich riechenden, wasserhellen Flüssigkeit verdichten, aus welcher sich, beim Verdampfen im Wasserdampfe, die Maleïnsäure rein und krystallisirt abscheidet. — Das Erhitzen der Aepfelsäure wird so lange fortgesetzt, bis bei einem gewissen Zeitpunkte die schmelzende und siedende Säure dicker, zäher und trüb zu werden beginnt. Nach Entfernung

des Feuers geht die Destillation noch einige Augenblicke fort, und es erstarrt alsdann plötzlich der Rückstand in der Retorte zu einer krystallinischen, ganz trocknen, weichen Masse, — der Fumarsäure — einem zweiten Zersetzungsproduct der Aepfelsäure. Wird die Destillation der Aepfelsäure über diesen Punkt hinaus fortgesetzt, wo die Masse der zurückgebliebenen Fumarsäure fest wird, so erhält man gefärbte, brenzliche Producte. Es ist bei dieser Operation hauptsächlich zu bemerken, dafs, je schneller und rascher die Destillation des Aepfelsäurehydrats von Statten geht, man desto mehr Maleïnsäure erhält, und Liebig fand neuerdings, dafs die Ausbeute an letzterer noch weit reichlicher ist, wenn man sich hierzu einer sehr geräumigen Retorte und Vorlage bedient.

Die Zersetzungserscheinungen, so wie die dabei auftretenden Producte, sind zuerst von Pelouze beobachtet und untersucht worden; die flüchtige Säure nannte er „*Maleïnsäure.*"

Beim Erhitzen der Aepfelsäure bis zu ihrem Zersetzungspunkte treten aus ihren Elementen ($C_4 H_2 O_4$) die Elemente von 1 Atom Wasser aus, wodurch zwei isomere Säuren, Fumarsäure und Maleïnsäure, welche man als Aepfelsäure minus H O betrachten kann, ($C_4 H O_3$) + Aq., erzeugt werden.

Die Krystalle der Maleïnsäure erscheinen in farblosen, durchsichtigen, schiefen, rhombischen Säulen, an denen noch als Abstumpfung Octaederflächen auftreten; jedoch sind die Krystalle zu undeutlich, um eine einigermafsen genaue Bestimmung zu gestatten. Die Messung ihrer Winkel ist wegen fehlenden Glanzes und der Unfähigkeit, Gegenstände auf ihrer Oberfläche deutlich abzuspiegeln, nicht zulässig. Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung efflorescirt sie stark an den Wandungen und Rändern der Gefässe. Sie ist leicht löslich im Wasser, Alkohol und Aether; die wässrige Lösung hat einen heftig sauren, hintennach kratzenden, zusammenziehenden, metallischen Geschmack, und röthet stark Lackmus.

Die Krystalle enthalten 1 Atom Wasser, welches durch Wärme austreibbar ist, wobei sich die Säure leicht zersetzt.

Der Hauptcharakter des Maleïnsäurehydrats, wodurch es sich von dem Hydrate der Aconitsäure unterscheidet, mit dem es eine gleiche Zusammensetzung besitzt, ist sein Verhalten gegen die Wärme. Einer raschen Destillation unterworfen, zerlegt sich nämlich das Maleïnsäurehydrat in Wasser und in eine weifse, bei 57° schmelzende und bei 176° siedende flüchtige Materie, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Maleïnsäure besitzt. Diese Materie wird, über ihren Siedepunkt erhitzt, zersetzt, färbt sich braun, liefert brennbare Gasarten, und im Rückstande Kohle. (Pelouze).

Erhält man das Maleïnsäurehydrat längere Zeit im Schmelzen, so zeigt es ganz ähnliche Erscheinungen wie das Aepfelsäurehydrat; es verwandelt sich nämlich die flüssige Masse nach und nach in einen festen krystallinischen Brei von reinem Fumarsäurehydrat, von dem man durch Abspülen mit Wasser die unzerlegte Maleïnsäure leicht trennen kann.

Das Hydrat der Maleïnsäure, so wie die wasserfreie Säure, ist von Pelouze und Liebig analysirt worden. Letztere besteht ihrer procentischen Zusammensetzung nach aus: 49,45 Kohlenstoff, 2,02 Wasserstoff und 48,53 Sauerstoff $= C_4\ H\ O_3 = p\ \overline{M}$. Ihr Atomgewicht ist = 618,323 und ihre Sättigungscapacität = 16,14. Die Maleïnsäure ist, wie aus der später folgenden Beschreibung ihrer Salze hervorgeht, eine von jenen organischen Säuren, welche unter die Klasse der zweibasischen gerechnet werden muss. — Es muss daher die festgesetzte Formel des Hydrats der Säure doppelt genommen werden. Also: $C_8\ H_2\ O_6 + 2\ H\,O$.

Bekanntlich bildet eine zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen. In der einen Reihe sind zwei Atome Hydratwasser vertreten durch zwei Atome Metalloxyd; sie stellt die Reihe der zweibasischen oder neutralen Salze dar. In der andern ist nur

1 Atom Hydratwasser vertreten durch 1 Aequivalent Metalloxyd; sie stellt die Reihe der einbasischen oder sauren Salze dar:

Formel der neutralen Salze R + 2 M O

Formel der sauren Salze R + $\begin{cases} HO \\ MO \end{cases}$

Ein Hauptcharakter einer zweibasischen Säure, der sie wesentlich von den einbasischen unterscheidet, beruht in ihrer Fähigkeit, mit Kalk, Baryt und Silberoxyd saure Salze zu bilden.

Diesen Charakter besitzt die Maleïnsäure; viele ihrer neutralen Salze lassen sich ohne Zerstörung nicht wasserfrei erhalten, so dafs man annehmen mufs, dafs das Hydratwasser der Säure, wenn auch vertretbar durch Basen, dennoch nicht abscheidbar durch höhere Temperaturen ist.

Da das Maleïnsäurehydrat mit dem Fumarsäure- und dem Aconitsäurehydrat eine gleiche Anzahl Aequivalente an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hat, so ist es von um so gröfserem Interesse, die Constitution und Eigenschaften ihrer Salze kennen zu lernen, als gerade durch sie die Merkmale und Charakteristik einer Säure, die mit andern eine gleiche Zusammensetzung hat, am meisten hervorgehoben werden.

Ich will zuerst die Hauptgruppen ihrer Salze kurz charakterisiren und sodann die Beschreibung der einzelnen Salze, welche ich einer nähern Untersuchung unterworfen habe, niederlegen.

Die neutralen Salze der Alkalien sind nicht krystallisirbar, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol; das Ammoniak und Kalisalz sind stark hygroskopisch. Sie verbinden sich mit dem Hydrate der Säure zu sauren Salzen, die leicht löslich in Wasser und krystallisirbar sind. Maleïnsaures Kali und Natron bilden miteinander ein Doppelsalz.

Mit den alkalischen Erden verbindet sich die Maleïnsäure ebenfalls zu neutralen und sauren Salzen, die leicht krystallisiren. Die neutralen Erdsalze bilden weder unter sich, noch

mit den neutralen Salzen der Alkalien, Doppelsalze. Ich gehe jetzt zu den einzelnen, in die Untersuchung aufgenommenen Salze über.

Maleïnsäure und Kali.

a) Neutrales maleïnsaures Kali.

$C_8 H_2 O_6, 2 KO.$

Man erhält es durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Maleïnsäure. Die wenig concentrirte Lösung scheidet nach längerem Stehen keine Krystalle ab. Erst beim Verdunsten derselben bis zur Syrupconsistenz bilden sich einige wenige strahlenförmig zusammenhängende Krystalle, die von weicher, wachsartiger Beschaffenheit sind und sich leicht zerdrücken lassen. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Da die so erhaltenen Krystalle zur Analyse nicht verwendet werden konnten, wurde eine concentrirte wässerige Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich das Salz in Form eines weifsen, krystallinischen, zusammengeballten Pulvers abschied, das durch öfteres Uebergiessen mit absolutem Alkohol, von dem anhängenden Wasser befreit wurde, und getrocknet ein vollkommen weifses, körniges, sehr hygroskopisches Pulver darstellt.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 100° C. nichts mehr an seinem Gewichte.

I. 0,371 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,267 kohlensaures Kali, entsprechend 0,181 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2362.

II. 0,454 Grm. Substanz, gaben 0,326 kohlensaures Kali; diese entsprechen 0,221 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2468.

Das Salz besteht also aus

	berechnet:		gefunden: I.	II.
2 At. Kali	1179,840	48,834	48,948	48,678
1 „ Maleïnsäure	1236,646	51,166	51,052	51,322
	2416,486	100,000	100,000	100,000

b) Saures maleïnsaures Kali.

$$C_8 H_2 O_6 \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \right. + HO.$$

Wird eine bekannte Quantität Maleïnsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und hierauf eine gleiche Menge Maleïnsäure hinzugegeben, so erhält man beim Erkalten der durch gelindes Verdampfen ziemlich concentrirten Flüssigkeit kleine Krystalle von saurem maleïnsaurem Kali; sie waren nicht deutlich genug ausgebildet, um ihre Form annähernd bestimmen zu können. Die Kostspieligkeit der Säure erlaubte die Darstellung grösserer Quantitaten sowohl bei diesem, als bei den meisten andern Salzen, nicht.

Das saure maleïnsaure Kali ist leicht löfslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung färbt Lackmuspapier stark roth. — Durch Behandeln mit Alkohol wird ihm das zweite Atom des Säurehydrats nicht entzogen.

Versetzt man concentrirte Lösungen von neutralem Kalisalz mit freier Maleinsäure, so fällt das saure Salz nicht sogleich nieder, und nur erst nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle dieses Salzes ab. Sie enthalten kein Krystallwasser, dagegen zwei Atome Hydratwasser, die bei 100° C. nicht austreten.

0,610 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet, hinterliefsen beim Glühen 0,259 kohlensaures Kali; diese entsprechen 0,176 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2044.

Es besteht demnach das Salz aus:

		berechnet:		gefunden:
1 At. Maleïnsäure	1236,646	— 60,279	—	60,482
1 „ Kali „	589,920	— 28,755	—	28,852
2 „ Wasser „	224,956	— 10.966	—	10,666
	2051,522	— 100,000	—	100,000.

Maleïnsäure und Natron.

a) Neutrales maleïnsaures Natron

$$C_8 H_2 O_6, 2 NaO + HO$$

Die Darstellung desselben geschieht durch Sättigen einer Lösung von Maleinsäure mit kohlensaurem Natron; es ist zweckmäfsig, die Flüssigkeit zu erwärmen, weil sich sonst leicht doppelt kohlensaures Natron bildet, wie diefs auch bei der Darstellung des Kalisalzes beobachtet werden muss. Eine ziemlich concentrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten keine Krystalle; wird sie durch Abdampfen auf die möglichste Concentration gebracht, so erstarrt sie nach und nach zu einer dünnen, trüben Gallerte von kleinen Krystallnadeln, die sich nur schwierig trocknen lassen und eine grosse Menge Mutterlauge einschliefsen, zu welcher das abgeschiedene Salz nur in geringem Verhältnisse steht. Das neutrale maleinsaure Natron ist, wie das Kalisalz, unlöfslich in Alkohol; es wurde daher eine möglichst concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, und das hierdurch gefällte, von noch eingeschlossenem Wasser zusammengeballte, klebrige Salz, so oft mit Alkohol übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe, auf Löschpapier getrocknet, sich leicht pulvern liefs. So dargestellt, ist das Salz vollkommen weifs, von körnig krystallinischer Beschaffenheit. Es hat keine hygroskopische Eigenschaften, wodurch es sich hauptsächlich von dem Kali und Ammoniaksalze unterscheidet. Beim Trocknen bei 100° C. bleibt auf 1 Atom Basis ein halbes Atom Hydratwasser zurück.

I. 0,362 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,230 kohlensaures Natron durch Glühen; diese entsprechen: 0,134 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2144,4.

II. 0,332 Grm. gaben 0,210 kohlensaures Natron, entsprechend: 0,123 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2110,2.

Das Salz besteht also aus:

		berechnet:		gefunden: I.	II.
1 At. Maleinsäure	=	1236,646 —	58,033 —	58,551 —	58,432
2 „ Natron	=	781,800 —	36,688 —	37,016 —	37,018
1 „ Wasser	=	112,478 —	5,279 —	4,433 —	4,500
		2130,934 —	100,000 —	100,100 —	100,000

b) Saures maleïnsaures Natron.

$$C_8 H_2 O_6 \left\{ \begin{array}{l} NaO \\ HO \end{array} \right. + 6 \text{ Aq.}$$

Setzt man zu einer Lösung von neutralem, maleïnsaurem Natron, dieselbe Quantität Maleïnsäure, welche ersteres gebunden enthält, so erhält man beim langsamen Verdunsten der Lösung ziemlich deutlich ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen Systeme angehören, und sich als rhombische Säulen in Combination mit der makro- und brachydiagonalen Fläche und einer sich entwickelnden Rhombenpyramide mit der rhombischen Fläche zu erkennen geben. Die Krystalle sind ziemlich schwer löfslich in kaltem, löfslicher in heifsem oder kochendem Wasser; vermischt man daher concentrirte Lösungen von neutralem, maleïnsaurem Natron und freier Maleïnsäure, so entsteht, ähnlich, wie beim Vermischen von neutralem weinsaurem Kali mit freier Weinsäure, ein krystallinisch körniger Niederschlag von saurem maleïnsaurem Natron. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung röthet stark Lackmuspapier; durch Alkohol wird aus ihr das saure Salz abgeschieden; beim Erkalten einer concentrirten Lösung bildet sich ein Haufwerk kleiner Nadeln. Das Salz enthält aufser einem Aequivalent basischen Wassers, noch sechs Aequivalente Krystallwasser, welche letztere bei 100° C. austreten.

Versetzt man neutrales, maleïnsaures Natron mit Essigsäure, so fallen kleine Krystalle von saurem, maleïnsaurem Natron nieder, wenn die Lösung concentrirt ist; bei mäfsiger Verdünnung erfolgt die Bildung dieses Salzes erst nach einiger Zeit, und die Krystalle sind deutlicher ausgebildet.

I. 0,428 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz, gaben durch Glühen 0,164 kohlensaures Natron; diese entsprechen 0,096 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 1742.

II. 0,946 Grm. derselben Subst., gaben 0,395 kohlensaures Na-

tron; diese entsprechen 0,212 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 1744.

Das Salz besteht demnach aus:

		berechnet:		gefunden: I.	II.
1 At.	Maleinsäure	1236,646 —	71,072 —	70,961 —	70,901
1 „	Natron	390,900 —	22,464 —	22,429 —	22,410
1 „	Wasser	112,478 —	6,464 —	6,410 —	6,689
		1740,024 —	100,000 —	100,000 —	100,000

Ferner gaben:

0,481 Grm. bei 100° C. getrocknet beim Verbrennen mit Kupferoxyd unter Zusatz von etwas Antimonoxyd: 0,611 Kohlensäure und 0,101 Wasser; diese entsprechen 0,169 Kohlenstoff und 0,011 Wasserstoff. Diefs giebt in 100 Theilen:

		berechnet:		gefunden:
1 At.	Natron	390,900 —	22,464 —	22,429
8 „	Kohlenstoff	611,504 —	35,143 —	35,155
3 „	Wasserstoff	37,434 —	2,151 —	2,286
7 „	Sauerstoff	700,000 —	40,242 —	40,130
		1739,838 —	100,000 —	100,000.

Ferner: 3,319 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,940 Wasser; in p. c.: 28, 32, entsprechend: 6 Atomen.

Maleinsäure, Kali und Natron.

$$C_8\ H_2\ O_6 \left\{ \begin{matrix} KO \\ NaO \end{matrix} \right. + 2\ Aq.$$

Sättigt man eine gewisse Quantität einer Lösung von Maleinsäure genau mit kohlensaurem Natron, setzt zu der gesättigten Flüssigkeit dieselbe Menge Maleinsäurelösung hinzu und neutralisirt nun mit kohlensaurem Kali, so erhält man, nachdem die Salzlösung durch Verdunsten bis fast zur Syrupconsistenz concentrirt worden ist, nach dem Erkalten kleine Krystalle, welche denen des weinsauren Kalkes nicht unähnlich sind, und

in der beim Erkalten dünn gallertartig gewordenen Mutterlauge umherschwimmen. Die erhaltene Quantität der Krystalle steht zu der in der Mutterlauge noch gelöfsten Menge Salzes in sehr geringem Verhältnifs. Beim Verdunsten einer kleinen Quantität der Salzlösung auf einem Uhrglase unter Schwefelsäure, hinterbleibt eine klebrige, gummiartige Materie, von wenig krystallinischem Ansehen, die an der Luft in kurzer Zeit Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst. — Die Eigenschaft dieses Salzes in Alkohol unlöslich zu seyn, wurde zur Darstellung desselben benutzt, und eine möglichst concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich das Salz zuerst in Form eines krystallinischen Breies abscheidet. Durch wiederholtes Uebergiefsen desselben mit wasserfreiem Alkohol, und längere Zeit mit letzterem in Berührung gelassen, bleibt endlich das Salz als krystallinisches, vollkommen weifses Pulver zurück, das, wie oben beschrieben, an der Luft leicht zerfliefst. Es ist zu bemerken, dafs, da die freiwillige Krystallisation des Salzes nur schwierig und die Abscheidung desselben durch Alkohol geschieht, die anzuwendenden Quantitäten von Säure genau dieselben seyen, und dafs die Sättigung der Säuremengen durch kohlensaures Kali und Natron mit eben so grofser Vorsicht Statt finde, da jeder Ueberschufs derselben ebenfalls durch Alkohol gefüllt, und so eine Verunreinigung des Salzes herbeigeführt wird.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor beim Trocknen bei 100° C. 2 Atome Krystallwasser; es enthält kein Hydratwasser.

I. 1,050 Grm. der bei 100° C getrockneten Substanz, gaben nach dem Glühen 0,707 kohlensaures Natron und kohlensaures Kali; ferner 1,380 Kaliumplatinchlorid; diese entsprechen: 0,392 kohlensaurem Kali; bleibt: 0,317 kohlensaures Natron; 0,390 kohlensaures Kali entsprechen 0,266 Kaliumoxyd; 0,317 kohlensaures Natron entsprechen: 0,185 Natriumoxyd es verhält sich das Natron zum Kali, wie 410 zu

562, welche Zahlen nahe den Atomgewichten von Natron und Kali entsprechen.

Aus dem Kali berechnetes Atomgewicht: 2328,6.

Aus dem Natron berechnetes Atomgewicht: 2218.

II. 0,737 bei 100° C. getrockneter Substanz, gaben 0,501 kohlensaures Kali und kohlensaures Natron; ferner: 0,983 Kaliumplatinchlorid; diese entsprechen: 0,279 kohlensaurem Kali; bleibt kohlensaures Natron: 0,222; diese entsprechen: 0,130 Natriumoxyd; 0,279 kohlensaures Kali entsprechen: 0,190 Kaliumoxyd.

Aus dem Natron berechnetes Atomgewicht: 2216,1.

Aus dem Kali berechnetes Atomgewicht: 2288,1.

Das Salz besteht demnach aus:

			berechnet:	gefunden: I.	gefunden: II.
1 At. Maleïnsäure	=	1236,646 —	55,768 —	57,048 —	56,581
1 „ Kali	=	589,920 —	26,603 —	25,333 —	25,780
1 „ Natron	=	390,900 —	17,629 —	17,619 —	17,639
		2217,466 —	100,000 —	100,000 —	100,000

1,971 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Trocknen bei 100° C.: 0,180 Wasser; diefs giebt: 9,13 pC. entsprechend 2 Atomen Wasser.

Hieraus ergiebt sich obige Formel.

Maleïnsäure und Ammoniak.

a) Neutrales maleïnsaures Ammoniak.

Man erhält dieses Salz durch Uebersättigung einer Lösung von Maleïnsäure mit Ammoniak und Verdunsten der Flüssigkeit unter einer Glocke neben Kalk in einer Atmosphäre von Ammoniak, wobei es als krystallinische Gallerte zurückbleibt. Es ist unlöslich in Alkohol, und kann daher auch durch Vermischen einer concentrirten Salzlösung mit absolutem Alkohol als weifses krystallinisches Pulver dargestellt werden. Durch öfteres Ueber-

giefsen mit Alkohol wird es vollkommen trocken erhalten; aber kaum mit der Luft in Berührung gebracht, zieht es wieder Feuchtigkeit an, wird klebrig und zerfliefst zuletzt ganz. Versucht man das durch Fällen einer concentrirten Salzlösung mit absolutem Alkohol dargestellte, durch wiederholtes Uebergiefsen mit demselben und rasches Pressen zwischen Löschpapier möglichst trocken erhaltene Salz unter einer Glocke neben Schwefelsäure, vollständig lufttrocken zu machen, so zieht es gleichzeitig mit der Schwefelsäure bis zum Zerfliessen Feuchtigkeit an, und erst nach längerem Stehen entzieht die Schwefelsäure dem Salze das Wasser. Wegen dieser so sehr grofsen Attraction des Salzes zum Wasser, waren für die nöthigen Analysen durchaus keine genauen Resultate zu erwarten, wefshalb ich auf dieselben verzichte, da es noch in einem weit höherem Grade hygroskopisch ist, als die bereits als solche beschriebenen Salze. Mit Aetzkali übergossen, oder Kalkhydrat vermischt, entwickelt sich ein starker Geruch nach Ammoniak.

b) Saures maleïnsaures Ammoniak

$$C_8\ H_2\ O_6,\ \left\{\begin{matrix} Ad\,H_2O \\ HO \end{matrix}\right.$$

Setzt man zu einer Lösung von neutralem maleinsaurem Ammoniak, so viel Maleinsäure hinzu, als in ersterer an Ammoniak gebunden vorhanden ist, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen in gelinder Wärme das saure Salz in Form tafelförmiger Blättchen liefert. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Sie entwickeln beim Uebergiefsen mit Aetzkali, oder mit feuchtem Kalkhydrat zusammengerieben, einen starken Geruch nach Ammoniak. Die Lösung röthet Lackmus; sie mufs, ehe sich aus ihr Krystalle beim Erkalten abscheiden, ziemlich concentrirt seyn, und kann zum Kochen erhitzt werden, ohne dafs sich aus ihr freies Ammoniak entwickelt. Dieses Salz unterscheidet sich von dem neutralen Ammoniaksalz in seinem Aeufsern sehr wesentlich; vor-

züglich aber dadurch, dafs es leicht krystallisirt und mit ihm die Eigenschaft, Wasser aus der Luft anzuziehen und zu zerfliefsen, durchaus nicht gemein hat; schon dieses Verhalten giebt die Existenz des sauren Salzes hinlänglich zu erkennen. Die Krystalle enthalten kein Krystallisationswasser, dagegen 1 At. basischen Wassers. Das vollkommen lufttrockne Salz verliert bei 100° C. nichts mehr an seinem Gewichte. Es theilt die Constitution aller Ammoniaksalze.

I. 0,598 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes, gaben durch Fällen mit Platinchlorid und Glühen des erhaltenen Niederschlages 0,439 metallisches Platin; diese entsprechen: 0,076 Ammoniak. Berechnetes Atomgewicht: 1687.

II. 0,347 Grm. derselben Substanz, gaben durch Fällen mit Platinchlorid, Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Glühen desselben 0,259 metallisches Platin; diese entsprechen 0,044 Ammoniak. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 1660.

Demzufolge besteht das Salz aus:

			berechnet:	gefunden: I.	II.
1 At.	Maleinsäure	= 1236,646 —	73,782 —	73,286 —	73,118
1 „	Ammoniak	= 214,470 —	12,795 —	12,709 —	12,680
2 „	Wasser	= 224,956 —	13,423 —	14,005 —	14,202
		1676,072 —	100,000 —	100,000 —	100,000

Ferner gaben:

0,407 Grm. Substanz 0,536 Kohlensäure und 0,197 Wasser beim Verbrennen mit Kupferoxyd. Erstere entsprechen 0,148 Kohlenstoff, letztere 0,021 Wasserstoff. Diefs giebt in 100 Theilen:

			berechnet:	gefunden:
8 At.	Kohlenstoff —	611,504 —	36,488 —	36,363
7 „	Wasserstoff —	87,346 —	5,212 —	5,159
8 „	Sauerstoff —	800,000 —	47,737 —	48,023
1 „	Stickstoff —	177,036 —	10,563 —	10,455
		1675,886 —	100,000 —	100,000

Saures maleïnsaures Ammoniak und Kali.

Wird eine Lösung von saurem maleinsaurem Ammoniak mit Kali genau neutralisirt, so bilden sich beim Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme an den Wandungen des Gefäfses kleine körnige Krystalle, die von so weicher Beschaffenheit sind, dafs sie sich mit Leichtigkeit zu einem dünnen Brei zerdrücken lassen. Die Bildung derselben erfolgt nur bei einer starken Concentration der Flüssigkeit, wobei das Abdampfen sehr gut über dem Wasserbade geschehen kann, ohne dafs Ammoniak entweicht, und die Flüssigkeit sauer reagirt. So bildet sich allmälig eine Salzkruste, unter der sich Mutterlauge von syrupartiger Consistenz befindet, und es scheint ein Zeitpunkt zu kommen, bei welchem bei dieser Temperatur kein Wasser mehr verdunstet. Uebergiefst man die Krystalle mit Kalilauge, oder reibt sie mit befeuchtetem Kalkhydrat zusammen, ohne sie vorher von der ihnen adhärirenden Mutterlauge befreit zu haben, was durch Trocknen zwischen Löschpapier geschieht, so entwickeln sie hinlänglich Ammoniak; ist letzteres geschehen, so giebt sich auch nicht die geringste Spur von Ammoniak zu erkennen, indem das höchst lösliche, hygroskopische und zerfliefsliche, neutrale Ammoniaksalz, dessen Eigenschaften oben erwähnt wurden, in der Mutterlauge gelöst bleibt, die sich beim Trocknen in's Papier einzieht, während das weniger lösliche und hygroskopische Kalisalz zum Theil zurückbleibt. Allen Ammoniakgehalt dagegen findet man beim Uebergiessen des Löschpapiers mit Kalilauge.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dafs eine Verbindung von neutralem, maleinsaurem Ammoniak und Kali in fester Form nicht besteht.

Saures maleïnsaures Ammoniak und Natron.

Verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes auf dieselbe Weise, wie bei der vorher beschriebenen Verbindung und wen-

det zur Sättigung des zweiten Atoms der Säure des sauren Ammoniaksalzes, statt kohlensaurem Kali, kohlensaures Natron an, so treten wie bei jener, ganz dieselben Verhältnisse und Umstände auf. Es scheinen daher auch diese beiden Salze als Doppelsalz in fester Form nicht zu bestehen.

Maleïnsäure und Baryt.

a) Neutraler maleinsaurer Baryt.

$C_8\ H_2\ O_6,\ 2\ BaO + 2\ HO + 2\ Aq.$

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt eine concentrirte Lösung von Maleinsäure, so dafs ersterer im Ueberschufs vorhanden bleibt, so entsteht ein weifser, krystallinisch körniger Niederschlag. Dieser Niederschlag ist löslich in freier Maleinsäure, daher ein Ueberschufs von letzterer vermieden und essigsaurer Baryt im Ueberschufs vorhanden seyn muss. Er ist ferner löslich in freier Essigsäure; daher die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit, beim Sättigen mit Ammoniak der durch die Maleinsäure aus dem essigsauren Baryt in Freiheit gesetzten Essigsäure, welche eine entsprechende Menge neutralen, schwerlöslichen maleinsauren Baryt, in leicht löslichen, sauren maleinsauren Baryt verwandelt, noch einen krystallinischen Niederschlag fallen läfst, der sich seinem Aeufsern nach von dem erstern nicht unterscheidet. Beide sind in kaltem Wasser sehr wenig, ziemlich löslich dagegen in kochendem; die kochend heifs filtrirte, möglichst gesättigte Auflösung giebt beim Erkalten kleine, sternförmig gruppirte, feine glänzende Nadeln. Ebenso erhält man sie beim weitern Eindampfen der Flüssigkeit unter dem Siedepunkt; wird dieser erreicht, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine starke Salzhaut, die in der Form kleiner krystallinischer tafelförmiger Blättchen zu Boden fällt, die milchweifs glänzend, unlöslich in Alkohol sind, und sich fettig anfühlen wie Borsäure.

Da dieses Salz ziemlich löslich in kochendem Wasser ist, so kann die Darstellung desselben auch durch Kochen einer ver-

dünnten Lösung von Maleinsäure mit kohlensaurem Baryt geschehen; das Eintragen des letztern wird so lange fortgesetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgt und die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft.

0,526 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben durch Glühen 0,388 kohlensauren Baryt; diese entsprechen: 0,301 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 3342.

Das Salz besteht demnach aus:

		berechnet:		gefunden:
1 At. Maleinsäure	=	1236,646 —	36,652 —	36,978
2 „ Baryt	=	1913,760 —	56,720 —	57,224
2 „ Wasser	=	224,956 —	6,628 —	5,798
		3375,362 —	100,000 —	100,000.

Das Salz, welches man aus der, von dem durch Versetzen von essigsaurem Baryt mit Maleinsäure entstandenen krystallinischen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Uebersättigen derselben mit Ammoniak erhält, hat ganz dieselbe Zusammansetzung, wie der sogleich entstehende Niederschlag.

Die Krystalle von beiden enthalten auf 1 Atom Baryt 1 Atom Hydrat- und 1 Atom Krystallwasser, welches letztere bei 100° C. austritt.

0,424 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben durch Glühen 0,313 kohlensauren Baryt; diese entsprechen; 0,243 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 3338.

Es besteht also das Salz aus:

		berechnet:		gefunden:
1 At. Maleinsäure	=	1236,646 —	36,652 —	37,033
2 „ Baryt	=	1913,760 —	56,720 —	57,311
2 „ Wasser	=	224,956 —	6,628 —	5,656
		3375,362 —	100,000 —	100,000.

0,658 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,037 Wasser; gleich 5,62 pC. Diefs entspricht einem Aequivalent Wasser auf 1 Aequivalent Basis.

b) Saurer maleinsaurer Baryt.

$$C_8\ H_2\ O_6,\ \left\{ \begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix} \right. + 5\ Aq.$$

Der in kaltem Wasser schwer lösliche neutrale maleinsaure Baryt, löst sich in freier Maleinsäure mit Leichtigkeit auf. Die Darstellung dieses Salzes kann daher sowohl dadurch geschehen, dafs man zu neutralem, maleinsaurem Baryt so lange Maleinsäure setzt, bis sich derselbe vollkommen gelöst, — als auch dafs man kohlensauren Baryt in einer bekannten, durch Wasser verdünnten Quantität Maleinsäure, bei Anwendung von Wärme löst, und der, vom überflüssig zugesetzten, kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, eine Quantität freier Maleinsäure zusetzt, die der in dem neutralen Salze enthaltenen Menge entspricht. Beim Abdampfen erhält man in beiden Fällen ein Haufwerk kleiner Krystalle, die jedoch nicht so deutlich ausgebildet waren, um bestimmte Formen an ihnen zu unterscheiden. Die Bildung der Krystalle findet erst bei einer ziemlichen Concentration der Flüssigkeit und nach völligem Erkalten derselben statt, und wird aufserdem durch leichtes Bewegen schnell hervorgerufen. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier. Sie enthalten auf ein Atom Maleinsäure ein Atom Baryt und ein Atom basischen Wassers nebst fünf Atomen Krystallwasser, die bei 100° C. austreten.

I. 0,562 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz, gaben durch Glühen: 0,301 kohlensauren Baryt; diese entsprechen: 0,233 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2308.

II. 0,550 Grm. derselben Substanz, gaben 0,293 kohlensauren Baryt gleich: 0,227 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2321.

Das Salz ist demnach zusammengesetzt aus:

		berechnet:		gefunden: I.	gefunden: II.
1 At. Maleinsäure	=	1236,646 —	53,627 —	53,574 —	53,388
1 „ Baryt	=	956,880 —	41,495 —	41,455 —	41,272
1 „ Wasser	=	112,478 —	4,878 —	4,971 —	5,390
		2306,004 —	100,000 —	100,000 —	100,000

2,257 Grm. lufttrocknes Salz, verloren bei 100° C. 0,444 Wasser, gleich: 19,67 pC., entsprechend 5 Atomen.

Maleinsäure und Kalk.

a) Neutraler maleinsaurer Kalk.

$C_8\ H_2\ O_6,\ 2\ CaO + 2\ HO.$

Trägt man in eine kochende Lösung von Maleinsäure so lange kohlensauren Kalk, als noch ein Aufbrausen und Auflösen desselben erfolgt, filtrirt die Flüssigkeit von dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk ab, so erhält man beim Eindampfen derselben in gelinder Wärme, kleine, nadelförmige Krystalle, die sich als dünne Salzkrusten ablagern und einzeln betrachtet irisiren. Sie sind unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, wodurch sich das Salz wesentlich von dem neutralen, maleinsauren Baryt unterscheidet, der schwerlöslich in Wasser ist. Freie Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak schlagen daraus den Kalk nieder. Die Auflösung reagirt vollkommen neutral. Die Krystalle enthalten auf ein Atom Kalk ein Atom Hydratwasser, das bei 100° C nicht weggeht, aber kein Krystallisationswasser.

I. 0,526 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes, gaben 0,307 kohlensauren Kalk durch Glühen; diese entsprechen 0,172 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2176.

II. 0,580 Grm. Substanz, gaben durch Glühen 0,339 kohlensauren Kalk, entsprechend 0,191 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 2192.

Das Salz ist demnach zusammengesetzt aus:

		berechnet:		gefunden: I.	gefunden: II.
1 At. Maleinsäure	=	1236,646 —	56,892 —	56,790 —	57,188
2 „ Kalk	=	712,040 —	32,757 —	32,699 —	52,931
2 „ Wasser	=	224,956 —	10,351 —	10,511 —	9,881
		2173,642 —	100,000 —	100,000 —	100,000

b) Saurer maleinsaurer Kalk.

$$C_8\, H_2\, O_6, \left\{ \begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix} \right. + 5\, Aq.$$

Löst man neutralen, maleinsauren Kalk, bei gelinder Wärme, in freier Maleinsäure auf, oder setzt man zu einer Lösung des neutralen Kalksalzes eine der in ihm enthaltenen Menge Säure entsprechende Quantität Maleinsäure hinzu, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle des sauren, maleinsauren Kalkes liefert. Ihre Bildung erfolgt erst dann, wenn die Flüssigkeit ziemlich concentrirt ist; sie treten als lange rhombische Prismen auf, die aus Aggregaten kleinerer Prismen bestehen und sind nicht unähnlich in dieser Beziehung den Krystallen des Salpeters. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung röthet stark Lackmus; Oxalsäure fällt daraus den Kalk, als oxalsauren Kalk. Die Krystalle enthalten 1 Atom basischen Wassers und fünf Atome Krystallwasser. Durch Liegen an der Luft erleiden sie keine Veränderung. Vom sauren Barytsalze unterscheiden sie sich durch ihre Form.

I. 0,466 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz, gaben 0,235 schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,097 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 1710.

II. 0,382 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,195 schwefelsauren Kalk; diese entsprechen 0,080 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht = 1679,0.

Das Salz besteht demnach aus:

		berechnet:		gefunden: I.	gefunden: II.
1 At.	Maleinsäure	1236,646 —	72,524 —	72,301 —	72,746
1 „	Kalk	356,020 —	20,879 —	20,815 —	20,943
1 „	Wasser	112,478 —	6,597 —	6,884 —	6,311
		1705,144 —	100,000 —	100,000 —	100,000

1,809 luftrocknes Salz, gaben 0,436 Wasserverlust bei 100° C. Diefs entspricht 24,10 pC. oder 5 Atomen.

Saurer maleïnsaurer Kalk und Natron.

Neutralisirt man eine kochende Lösung von saurem maleinsaurem Kalk genau mit kohlensaurem Natron, oder trägt man in eine Lösung von saurem, maleinsaurem Natron so lange kohlensauren Kalk, als noch unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst wird, so erhält man beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit feine, seidenartige, glänzende, irisirende Krystallnadeln, die ihrem Aeufsern nach von einander sich durch ihre Form nicht unterscheiden. Die Mutterlauge reagirt vollkommen neutral. Der Umstand, dafs oben beschriebene Krystalle dieses Salzes von einerlei Art sind, veranlafste die Existenz oder Nichtexistenz desselben durch die Analyse zu entscheiden.

I. 0,547 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes, gaben durch Glühen, Lösen des Rückstandes in Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Fällen mit oxalsaurem Ammoniak, Glühen des gefällten oxalsauren Kalks, Lösen desselben in Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Schwefelsäure und Alkohol: 0,270 schwefelsauren Kalk; diese entsprechen 0,112 Calciumoxyd; ferner durch Abdampfen der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes: 0,087 Chlornatrium, entsprechend 0,046 Natriumoxyd. — Hieraus ergiebt sich, dafs sich die gefundene Menge des Natrons verhält zu der gefundenen Menge des Kalks, wie das Atomgewicht des Natrons zu 951 Calciumoxyd; ferner, dafs sich die gefundene Menge des Kalks verhält zur gefundenen Menge des Natrons, wie das Atomgewicht des Kalks zu 146 Natron, oder das Natron zum Kalk wie 1 zu 2½, Verhältnisse, welche so wenig zu einander passen, dafs die Schuld nicht in Beobachtungsfehlern liegen kann. Es scheint daher, dafs das neutrale Kalk- und Natronsalz in unbestimmten Verhältnissen miteinander krystallisiren.

Der gröfseren Sicherheit wegen, habe ich noch eine zweite

Analyse dieses Salzes vorgenommen, deren Resultate ich hier kurz mittheile:

II. 0,365 Grm. Salz, gaben durch Glühen, Befeuchten des weifsgebrannten Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak und abermaliges, schwaches Erhitzen 0,187 kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk; nachdem durch Auswaschen mit Wasser das kohlensaure Natron entfernt worden, wurde der rückständige kohlensaure Kalk in Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt; der gefällte schwefelsaure Kalk wog: 0,181; diese entsprechen 0,140 kohlensaurem Kalk und 0,078 Calciumoxyd; es verbleiben also: kohlensaures Natron: 0,047; diese sind gleich 0,027 Natriumoxyd. Hieraus ergiebt sich das Verhältnifs der gefundenen Quantität Natron zu der des Kalks, wie das Atomgewicht des Natrons zu 1129 Kalk; ferner, dafs sich die gefundene Menge des Kalks zu der des Natrons verhält, wie das Atomgewicht des Kalks zu 125 Natron; es steht also das Natron zum Kalk in dem Verhältniss, wie 1 zu 3. Auch diese Analyse beweist die Nichtexistenz dieser Verbindung.

Da das neutrale Natronsalz aus concentrirten Lösungen ebenfalls, wie das Kalksalz, in seidenartig glänzenden Nadeln sich abscheidet, beide also in einerlei Form krystallisiren, letzteres aber schwerer löslich ist, als ersteres, so ist es einleuchtend, dafs in diesen miteinander gemeinschaftlich krystallisirten Salzen das Verhältnifs des letzteren zum erstern ein überwiegendes ist.

Maleïnsäure und Strontianerde.

a) Neutrales maleinsaures Strontiumoxyd.

$$C_8\ H_2\ O_6,\ 2\ SrO + 2HO + 8\ Aq.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht wie die des Kalk- und Barytsalzes, durch so langes Eintragen von kohlensaurem Strontian in eine kochende Lösung von Maleinsäure, als noch gelöst wird, und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit. Die sich

bildenden Krystalle sind weifse, feine, seidenartig glänzende Nadeln. Erst, wenn die Salzlösung so weit concentrirt worden, dafs sie trüb zu werden beginnt, erfolgt die Abscheidung derselben; aufserdem findet selbst nach längerem ruhigen Stehen die Bildung derselben nicht Statt, wohl aber erfolgt sie zuweilen durch blofses Bewegen fast momentan. Das Salz enthält auf 1 Atom Strontiumoxyd 1 Atom Hydratwasser und 4 Atome Krystallwasser, welche letztere bei 100° C. austreten.

I. 0,338 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,298 schwefelsaures Strontiumoxyd; diese entsprechen 0,158 Strontiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2768.

II. 0,325 Gr. derselben Substanz gaben 0,269 schwefelsaures Strontiumoxyd; diese entsprechen 0,151 Strontianerde. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2786.

Das Salz ist demnach zusammengesetzt aus:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Maleinsäure	= 1236,646	— 44,868	— 44,653	— 44,381
2 » Strontiumoxyd	= 1294,580	— 46,970	— 46,745	— 46,461
2 » Wasser	= 224,956	— 8,162	— 8,602	— 9,158
	2756,182	— 100,000	— 100,000	— 100,000.

1,428 Gr. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,353 Wasser; gleich 24,72 pC. entsprechend 4 Atomen auf 1 Atom Basis.

b) Saures maleïnsaures Strontiumoxyd.

$$C_8 H_2 O_6 \left\{ \begin{matrix} OrS \\ HO \end{matrix} \right. + 8 \text{ Aq.}$$

Sättigt man eine gemessene Portion einer Lösung von Maleïnsäure durch Kochen mit kohlensaurem Strontian und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit eine gleiche Portion Maleïnsäure hinzu, so bilden sich nach dem Eindampfen und Erkalten wasserhelle, durchsichtige Krystalle, die übereinander geschichtet sind und unter dem Mikroskope betrachtet, sich als kleine rec-

tanguläre Prismen zu erkennen geben. Die Krystallisation dieses Salzes erfolgt mit der gröfsten Leichtigkeit. Es unterscheidet sich von der neutralen Verbindung wesentlich in seinem Aeufsern durch die Form der Krystalle, von den übrigen sauren Erdsalzen aber durch die Leichtigkeit, mit der es krystallisirt. Die wäfsrige Lösung reagirt stark sauer; die Krystalle sind unlöslich in Alkohol; sie enthalten ein Atom basischen Wassers und 8 Atome Krystallwasser, welche letztere bei 100° C. austreten.

I. 0,482 Gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,222 kohlensaures Strontiumoxyd; diese entsprechen 0,155 Strontiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2012.

II. 0,642 Gr. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,297 kohlensaures Strontiumoxyd, entsprechend 0,208 Strontiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1997.

Das Salz ist also zusammengesetzt aus:

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
1 At. Maleïnsäure	=	1236,646	61,904	61,398	61,858
1 » Strontiumoxyd	=	647,290	32,422	32,157	32,398
1 » Wasser	=	112,478	5,674	6,445	5,744
		1996,414	100,000	100,000	100,000.

2,035 lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,639 Wasser, gleich 31,40 pC. entsprechend 8 Atomen.

Saures maleïnsaures Strontiumoxyd und Natron.

Verfährt man zur Darstellung dieser Verbindung auf ähnliche Weise wie bei der des Kalk-Natron-Salzes, sättigt man also eine Lösung von saurem maleinsaurem Strontiumoxyd mit kohlensaurem Natron, oder trägt man in eine Lösung von saurem maleinsaurem Natron so lange kohlensaures Strontiumoxyd, als noch unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst wird, so erhält man nach dem Eindampfen höchst feine, seidenartig

glänzende Nadeln, deren Bildung nur bei möglichster Concentration erfolgt und durch Bewegen der Flüssigkeit befördert wird. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und sind dem Aeufsern und der Form nach von einerlei Beschaffenheit. Die Lösung derselben, so wie die Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden, reagirt vollkommen neutral. Aus dem Verhalten des Kalk-Natron-Salzes konnte mit ziemlicher Gewifsheit geschlossen werden, dafs auch dieses Doppelsalz nicht bestehe, nichtsdestoweniger habe ich die Nichtexistenz durch die Analyse zu entscheiden gesucht.

0,626 Gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben durch Glühen 0,369 kohlensaures Natron; nach dem Entfernen des kohlensauren Natrons durch Auswaschen mit Wasser hinterblieben 0,261 kohlensaurer Strontian; diese entsprechen 0,182 Strontiumoxyd; aus diesem Verluste ergeben sich, 0,108 kohlensaures Natron, gleich 0,063 Natriumoxyd. Aus diesen Bestandtheilverhältnissen ergiebt sich, dafs sich die gefundene Menge des Natrons verhält zur gefundenen Menge des Strontiumoxyds wie das Atomgewicht des Natrons zu 1127 Strontiumoxyd; ferner, dafs sich die gefundene Quantität des Strontiumoxyds verhält zu der des Natrons, wie sich verhält das Atomgewicht des Strontiumoxyds zu 224 Natron.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs eine Doppelverbindung zwischen neutralem maleinsaurem Strontiumoxyd und neutralem maleinsaurem Natron nicht besteht.

Maleïnsäure und Magnesia.

a) Neutrale maleinsaure Magnesia.

$$C_8\ H_2\ O_6,\ 2MgO + 2HO + 6\ Aq.$$

Erhitzt man eine Lösung von Maleinsäure mit überschüssig zugesetzter kohlensaurer Magnesia, so scheidet die nach dem Abfiltriren und Eindampfen bis zur möglichsten Concentration erhaltene Salzlösung eine nur sehr geringe Quantität des neu-

tralen Salzes in Gestalt kleiner, leichter Flocken ab. Verdampft man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt dasselbe in Form einer aufgeblähten, dem gebrannten Alaun ähnlichen Salzkruste, ohne alles krystallinische Gefüge zurück, die sich mit der gröfsten Leichtigkeit wieder in einer sehr geringen Quantität Wasser löst.

Aus einer concentrirten wäfsrigen Lösung scheidet Alkohol das Salz als weifses, krystallinisches Pulver ab. Zur Darstellung desselben wird daher am zweckmäfsigsten seine Unlöslichkeit in Alkohol benutzt. Die möglichst concentrirte Salzflüssigkeit wird mit einer hinlänglichen Quantität absoluten Alkohols vermischt, wobei sich diese Verbindung in Form einer klebrigen, zusammengebackenen Masse abscheidet. Durch wiederholtes Uebergiefsen mit absolutem Alkohol erhält man sie als weifses, krystallinisches Pulver, das durch Pressen zwischen Löschpapier leicht zerreibbar wird, und so, einmal trocken dargestellt, durchaus nicht hygroskopisch ist. Die Anwendung von absolutem Alkohol ist hierbei fast unumgänglich nothwendig, indem das Salz, selbst schon in einem einigermafsen wasserhaltigen Alkohol löslich ist. Es ist vollkommen weifs, krystallinisch, voluminös und enthält auf 1 Atom Basis, 1 Atom Hydratwasser und 3 Atome Kystallwasser, welche letztere bei 100° C. austreten.

I. 0,489 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,129 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1958.

II. 0,571 Gr. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,149 Magnesia. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1980.

Das Salz besteht demnach aus:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 At. Maleinsäure	= 1236,646	— 62,510	— 63,175	— 62,452
2 » Magnesia	= 516,700	— 26,118	— 26,380	— 26,094
2 » Wasser	= 224,956	— 11,373	— 10,445	— 11,454
	1978,202	— 100,000	— 100,000	— 100,000.

2,201 Gr. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,60 Wasser, gleich 27,260 pC. entsprechend 3 Atomen.

b) Saure maleïnsaure Magnesia.

$C_8\ H_2\ O_6, MgO, + 7\ Aq.$

Werden gleiche Atomgewichte Maleinsäure und neutrale maleinsaure Magnesia in heifsem Wasser gelöst, so scheiden sich nach dem Verdampfen und Erkalten der Flüssigkeit, schöne regelmäfsige Krystalle von saurem maleinsaurem Magnesiumoxyd ab, die, mit dem Mikroskope betrachtet, unter das rhombische System zu gehören, und eine Combination aus dem rhombischen Prisma, der brachydiagonalen Fläche und dem makrodiagonalen Doma zu seyn scheinen. Die Bildung der Krystalle dieses Salzes geht mit Leichtigkeit vor sich; sie sind durchsichtig, wasserhell, leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol, knirschen zwischen den Zähnen wie Bittersalz und haben einen mit demselben nicht unähnlichen Geschmack. Je langsamer die Salzlösung erkaltet, desto deutlicher zeigt sich ihre Form. Durch die grofse Leichtigkeit, mit der dieses Salz krystallisirt, unterscheidet es sich schon hinlänglich von der neutralen Verbindung. Die wäfsrige Lösung röthet stark Lackmuspapier; Ammoniak scheidet daraus Magnesiahydrat ab. Dieses Salz enthält kein, die Stelle des zweiten Atoms der Basis vertretendes Wasser; hingegen 7 Atome Krystallwasser, die bei 100° C. austreten.

I. 0,937 Gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,162 Magnesia. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1494,2.

II. 0,463 derselben Substanz gaben durch Glühen 0,081 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1476,7.

III. 0,418 derselben Substanz gaben durch Glühen 0,072 Magnesia. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1499.

Das Salz besteht demnach aus:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
1 At. Maleinsäure	= 1236,646 - 82,719	- 82,711	- 82,506	- 82,776
1 „ Magnesia	= 258,350 - 17,281	- 17,289	- 17,494	- 17,224
	1494,996 - 100,000	- 100,000	- 100,000	- 100,000.

1,785 Gr. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,624 Wasser; diefs giebt 34,95 pC. und entspricht 7 Atomen.

Diese mit der Erfahrung und der Constitution der seither beschriebenen sauren Salze nicht übereinstimmenden Resultate der Analyse für die Zusammensetzung dieses Salzes, nach welchen, wie obige Formel zeigt, das die Stelle des zweiten Atoms der Basis vertretende besische Wasser fehlt, veranlafsten mich, der gröfseren Sicherheit wegen, noch eine Analyse mit dem lufttrocknen Salze vorzunehmen. Nämlich:

0,299 Gr. lufttrocknes Salz gaben durch Glühen 0,034 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2266.

Das lufttrockne Salz besteht demnach aus:

	berechnet		gefunden
1 At. Maleïnsäure	= 1236,646	— 54,183	— 54,432
1 „ Magnesia	= 258,350	— 11,319	— 11,371
7 „ Wasser	= 787,346	— 34,498	— 34,197
	2282,342	— 100,000	— 100,000.

2,192 lufttrocknes Salz verloren bei 100° C. 0,765 Wasser; diefs entspricht in 100 Theilen 34,89 = 7 Atomen.

Da bei 100° C. 7 Atome Wasser austreten, das lufttrockne Salz selbst aber nur 7 Atome Wasser enthält, so können die oben angeführten Resultate für die Zusammensetzung dieses Salzes nicht mit einem Beobachtungsfehler zusammenfallen.

Maleïnsäure und Eisenoxyd.

Maleïnsäure erzeugt, mit einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd versetzt, keine Reaction, eben so wenig wenn man

statt der freien Maleïnsäure ein maleïnsaures Alkali anwendet. Kocht man frischgefälltes Eisenoxydhydrat mit Maleïnsäure, so löst sich im Verhältnifs ein nur geringer Theil des Oxydes auf; die Lösung schmeckt noch stark sauer und ist wenig braun gefärbt; beim Abdampfen hinterläfst sie eine braunrothe, schmierige Substanz, die wahrscheinlich eine Verbindung von Maleïnsäure mit Eisenoxyd ist.

Maleïnsaures Nickeloxyd.

$C_8 H_2 O_6, 2NiO + 2HO.$

Maleinsäure und Nickeloxyd bilden eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Trägt man in eine kochende Lösung von Maleinsäure so lange kohlensaures Nickeloxyd, als noch gelöst wird, so erhält man nach dem Filtriren und Concentriren eine dunkelgrün gefärbte Salzlösung von schwach saurer Reaction, die bei weiterem Eindampfen schleimig wird und zuletzt kleine Krystalle liefert, welche sich zu dünnen Salzkrusten vereinigen und als solche in der Flüssigkeit zu Boden fallen. Die Farbe derselben ist apfelgrün; zerrieben, stellen sie ein sehr schwach grünlich weifses Pulver dar; sie sind löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; Kali fällt daraus Nickeloxydhydrat.

Das so dargestellte Salz enthält auf ein Atom Nickeloxyd ein Atom Hydratwasser.

1,280 Gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben durch Glühen, Auflösen des Rückstandes in Salzsäure, Niederschlagen der Lösung mit Kali und Glühen des Niederschlages 0,500 Nickeloxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2404,2.

Das Salz besteht demnach aus:

			berechnet	gefunden
1 At. Maleinsäure	=	1236,646	51,506	51,424
2 „ Nickeloxyd	=	939,360	39,124	39,062
2 „ Wasser	=	224,956	9,369	9,514
		2400,962	100,000	100,000.

Maleïnsaures Zinkoxyd.

$C_8\ H_2\ O_6,\ 2ZnO + 4HO.$

Zinkoxyd und Maleinsäure bilden eine in Wasser lösliche Verbindung. Ihre Darstellung geschieht durch Kochen von kohlensaurem Zinkoxyd mit Maleinsäure. Die von dem überschüfsig zugesetzten kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei gelindem Abdampfen, in dem Mafse als Wasser verdunstet, das Salz in der Form gallertartiger, weifser, leichter Flocken, die unter dem Mikroskope betrachtet, eine krystallinische Beschaffenheit besitzen und durch Stehen in der Flüssigkeit vollkommen krystallinisch werden. Geschieht das Verdunsten der Flüssigkeit beim Kochpunkte, so vereinigen sie sich zu dünnen Salzkrusten, die zu Boden sinken. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäfsrige Lösung reagirt vollkommen neutral; sie wird von überschüfsigem Ammoniak nicht, von kohlensaurem Kali sogleich gefällt.

Die Krystalle enthalten auf 1 Atom Zinkoxyd 2 Atome Hydratwasser, die bei 100° C. nicht austreten, dagegen kein Krystallwasser.

I. 0,651 Gr. bei 100° C. getrocknet, gaben durch Glühen 0,244 Zinkoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2682.

II. 0,530 Gr. derselben Substanz gaben 0,198 Zinkoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2694.

Das Salz besteht demnach aus:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
1 At. Maleinsäure	= 1236,646	— 45,920	— 46,058	— 45,901
2 » Zinkoxyd	= 1006,460	— 37,372	— 37,480	— 37,357
4 » Wasser	= 449,912	— 16,708	— 16,462	— 16,742
	2693,018	— 100,000	— 10,0000	— 100,000.

Maleïnsaures Bleioxyd.

$C_8 H_2 O_6, 2PbO + 2HO + 4 Aq.$

Dieses Salz ist von Pelouze beschrieben und analysirt worden; ich theile kurz das hierüber bereits Bekannte mit.

Essigsaures Bleioxyd wird von Maleinsäure käseartig getrübt; der weifse Niederschlag ist wasserhaltiges, maleinsaures Bleioxyd und nach obiger Formel zusammengesetzt; er verwandelt sich bei ruhigem Stehen in der Flüssigkeit in glänzende, glimmerartige Blättchen. Vermischt man sehr concentrirte Auflösungen von beiden miteinander, so entsteht eine durchscheinende, gallertartige Masse, die sich nach und nach ebenfalls in krystallinische Blätter verwandelt, was besonders bei Zusatz von Wasser leichter erfolgt.

Maleïnsaures Kupferoxyd.

$C_8 H_2 O_6, 2CuO + 2HO.$

Kocht man einfach basisch kohlensaures Kupferoxyd mit Maleinsäurelösung, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit nur schwach blau gefärbt; sie liefert während dem Abdampfen, in dem Mafse als Wasser verdunstet, Krystalle eines schön hellblauen Salzes, die jedoch nicht deutlich genug ausgebildet sind, um ihre Form näher zu bestimmen. Einmal durch Abdampfen aus der wäfsrigen Lösung dargestellt, lösen sie sich nur schwierig in kochendem Wasser wieder auf; in Essigsäure sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, bei Anwendung von Wärme sind sie darin nur in sehr geringer Menge löslich. Untersucht man den beim Kochen einer Maleinsäurelösung mit kohlensaurem Kupferoxyd nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit hinterbliebenen Rückstand, so findet man in demselben eine grofse Anzahl Krystalle der maleinsauren Verbindung, vermengt mit unzersetztem kohlensaurem Kupferoxyd; da nun erstere in kochender Essigsäure sehr schwer löslich ist, so kann durch wiederholtes Kochen mit Essigsäure das unzerlegt gebliebene kohlensaure

Kupferoxyd mit Leichtigkeit entfernt werden. Das zurückgebliebene maleinsaure Kupferoxyd wird noch einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die aus dem Rückstande dargestellten Krystalle unterscheiden sich in ihrem Aeufsern durchaus nicht von den eben beschriebenen, scheinen jedoch etwas weniger ausgebildet zu seyn, als jene und haben mit ihnen eine gleiche Zusammensetzung.

Eine andere bequemere Methode, diese Verbindung darzustellen, besteht darin, dafs man eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit einer entsprechenden Quantität freier Maleinsäure versetzt und beide bei gelinder Wärme verdunstet, wobei sich das maleinsaure Kupferoxyd unter beständiger Entwicklung von essigsauren Dämpfen abscheidet. Das Abdampfen der Flüssigkeit kann ziemlich weit vor sich gehen. Durch Waschen mit Wasser befreit man die abgeschiedenen Krystalle von dem adhärirenden, leichtlöslichen, essigsauren Kupferoxyd. Sie sind sehr schwer löslich in Wassser, leicht löslich in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, und enthalten auf 1 At. Kupferoxyd 1 At. Hydratwasser.

I. 0,501 Gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben durch Glühen, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und abermaliges Glühen 0,203 Kupferoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2446.

II. 0,360 Gr. desselben Salzes gaben wie oben behandelt 0,146 Kupferoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2444.

III. 0,591 Gr. derselben Substanz gaben ebenso behandelt 0,241 Kupferoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2430.

Das Salz besteht demnach aus:

		berechnet	gefunden I.	II.	III.
1 At. Maleinsäure	= 1236,646	50,413	50,538	50,587	50,777
2 » Kupferoxyd	= 991,400	40,415	40,516	40,555	40,707
2 » Wasser	= 224,956	9,172	8,946	8,858	8,516
	2453,002	100,000	100,000	100,000	100,000.

Maleinsaures Kupferoxyd und Ammoniak.

$C_8\ H_2\ O_6$, 2CuO, + 2Ad H_2 O + 2 Aq.

Uebergiefst man fein gepulvertes maleinsaures Kupferoxyd mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so löst sich dasselbe mit der gröfsten Leichtigkeit auf; die Lösung hat eine tief dunkellasurblaue Farbe und läfst sich bei einer Temperatur, die ihrem Siedepunkt sehr nahe liegt, abdampfen, ohne dafs sich ein Theil des zum Bestehen der Verbindung nöthigen Ammoniaks entwickelt. Die ziemlich concentrirte Lösung wird mit Alkohol versetzt, wobei sich das Salz als feines, krystallinisches Pulver, von höchst intensiv dunkelblauer, etwas in's Röthliche schimmernder Farbe abscheidet. Es ist leicht löslich in Wasser; die wäfsrige Lösung reagirt vollkommen neutral; unlöslich in Alkohol, wie aus der Art seiner Darstellung hervorgeht. Mit Kalilauge übergossen oder befeuchtetem Kalkhydrat zusammengerieben, wird Ammoniak daraus entwickelt.

0,920 Gr. lufttrocknen Salzes, gaben durch Glühen, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und abermaliges Glühen 0,294 Kupferoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 3102.

Das Salz ist demnach zusammengesetzt aus:

1 At. Maleinsäure	= 1236,646	— 39,803	— 39,862
2 » Kupferoxyd	= 991,400	— 31,909	— 31,956
2 » Ammoniumoxyd	= 653,896	— 21,045	— 21,004
2 » Wasser	= 224,956	— 7,243	— 7,178
	3106,898	— 100,000	— 100,000.

I. 0,715 Gr. lufttrocknes Salz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,512 Kohlensäure, entsprechend 0,141 Kohlenstoff und 0,339 Wasser, entsprechend: 0,037 Wasserstoff.

II. 0,605 derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,432 Kohlensäure, entsprechend 0,119 Kohlenstoff und 0,270 Wasser, entsprechend 0,029 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

			berechnet		gefunden I.	gefunden II.
2	At.	Kupferoxyd	= 991,400	31,911	31,956	31,956
8	»	Kohlenstoff	= 611,504	19,683	19,720	19,669
12	»	Wasserstoff	= 149,736	4,819	5,174	4,793
10	»	Sauerstoff	= 1000,000	32,188	31,735	32,167
2	»	Stickstoff	= 354,080	11,399	11,415	11,415
			3106,720	100,000	100,000	100,000.

Vergleicht man die Zusammensetzung des neutralen maleinsauren Kupferoxyds mit der des maleinsauren Kupferoxyd-Ammoniumoxyds, so findet man, dafs die in dem ersten enthaltenen 2 Atome Hydratwasser in dem letztern vertreten sind durch 2 Aequivalente Ammoniumoxyd.

Maleinsäure und Silberoxyd.

Liebig hat dargethan, dafs die Maleinsäure mit Silberoxyd ein neutrales und ein saures Salz zu bilden fähig ist. Ich füge schliefslich eine kurze Beschreibung dieser beiden Salze bei. Vermischt man ein gelöstes maleinsaures Alkali mit einem löslichen neutralen Silbersalz, so entsteht ein weifser Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft; in der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag in ein körniges, krystallinisches Pulver, das nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

$$C_8 H_2 O_6, 2AgO.$$

Vermischt man eine mäfsig concentrirte Auflösung von Maleinsäure mit salpetersaurem Silberoxyd, so bilden sich nach längerm ruhigem Stehen, weifse, feine, glänzende Nadeln, von einem sauren Salze, das durch die Formel:

$$C_8 H_2 O_6, \left\{ \begin{array}{l} AgO \\ HO \end{array} \right.$$

ausgedrückt wird. (Liebig.)

Ich habe auf den Wunsch des Hrn. Prof. Liebig dieses Salz nochmals dargestellt und analysirt. Die Resultate nachfolgender Analyse führen zur Entwicklung obiger Formel.

0,761 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Lösen des Salzes in Wasser, Ansäuren der Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure 0,488 Chlorsilber; diese entsprechen 0,294 Silberoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2803,7.

Das Salz ist demnach zusammengesetzt aus:

		berechnet		gefunden
1 At. Maleinsäure	= 1236,646	— 44,154	—	44,106
1 » Silberoxyd	= 1451,610	— 51,610	—	51,773
1 » Wasser	= 112,478	— 4,017	—	4,121
	2800,734	— 100,000	—	100,000.

Wirft man einen Rückblick auf die Constitution der analysirten Verbindungen, so findet man die Fähigkeit der Maleinsäure, saure Salze zu bilden, in ihnen vollkommen ausgedrückt, und sie als zweibasische Säure dadurch hinlänglich charakterisirt, dafs sie mit Kali und Natron ein Doppelsalz, so wie mit den alkalischen Erden und Silberoxyd saure Erdsalze und ein saures Silberoxydsalz zu bilden vermag.

Obschon es wesentlich zum Charakter einer zweibasischen Säure gehört, dafs in den neutralen Salzen 2 Atome Hydratwasser des Säurehydrats vertretbar sind durch Basen, so scheint in dieser Hinsicht, bei näherer Betrachtung der zweibasischen maleinsauren Salze, eine Abweichung Statt zu finden, die darin besteht, dafs sich in ihnen fast ohne Ausnahme noch die 2 Atome Hydratwasser des Säurehydrats vorfinden, die bei 100° C. nicht austreten; sie theilt also in dieser Beziehung nicht das Verhalten der Weinsäure, in deren neutralen Salzen die bei den maleinsauren Salzen vorhandenen Atome Hydratwasser nicht auftreten. Ich glaube aber die Ansicht aussprechen zu dürfen, dafs das in den neutralen maleinsauren Salzen vorhandene Hydratwasser darauf hindeutet, dafs es vertretbar ist durch andere neutrale maleinsaure Metalloxyde, und so Doppeltsalze

mancherlei Art gebildet werden mögen, z. B. ein maleinsaures Kupferoxyd-Kali, maleinsaures Nickeloxyd-Kali, maleinsaures Zinkoxyd-Kali u. s. w., wie sich dieses aus der Zusammensetzung und der Existenz des oben beschriebenen maleinsauren Kupferoxyd-Ammoniumoxyds folgern läfst, in welchem wir die dem maleinsauren Kupferoxyd angehörigen zwei Atome Hydratwasser vertreten finden durch zwei Atome Ammoniumoxyd.

Ich hätte übrigens mehrere solcher Doppelverbindungen dargestellt und ihre Existenz oder Nichtexistenz zu beweisen gesucht, wenn nicht die mir übergebene bedeutende Quantität dieser kostbaren Säure, die ich der grofsen Güte und Gefälligkeit des Hrn. Prof. Liebig verdanke, dem ich hiermit nochmals öffentlich meinen Dank abstatte, bereits zu Ende gegangen wäre.

Diese Versuche genügen dennoch hinlänglich, das Wesen der Maleinsäure und das Verhalten ihrer wichtigsten Salze darzuthun.

Ueber die Zersetzung des benzoësauren Ammoniaks durch die Wärme;

von Dr. *H. Fehling.*

Bernsteinsäure und Benzoësäure verhalten sich in so mancher Hinsicht ähnlich, dafs man in den ältern chemischen Handbüchern beide Säuren in der Regel unmittelbar nach einander abgehandelt findet.

Namentlich auch bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak, zeigen beide Säuren ein analoges Verhalten; beim Abdampfen der wässerigen Lösungen der gebildeten Ammoniaksalze entweicht neben den Wasserdämpfen stets Ammoniak und auf nassem Wege läfst sich daher nur schwierig, und nur unter besonderen Umständen neutrales benzoësaures, oder neutrales

bernsteinsaures Ammoniak darstellen; die durch blofses Abdampfen erhaltene Masse zeigt nie eine constante Zusammensetzung.

Beim stärkern Erhitzen des trocknen bernsteinsauren Ammoniaks, geht mit dem Wasser noch Ammoniak fort, und es bildet sich Bisuccinamid, das Amid der einbasischen Bernsteinsäure.

Das Verhalten des benzöesauren Ammoniaks in der Wärme ist unbekannt, und es schien mir defshalb nicht uninteressant, auch hierüber einige Versuche anzustellen. Wenn die Benzoësäure sich ganz gleich der Bernsteinsäure verhielt, so mufste sich auch ein Amid der Benzoësäure bilden; bildete sich diefs nicht, so liefs sich der Grund dieses verschiedenen Verhaltens beider Säuren darin finden, dafs die Benzoësäure eine einbasische, die Bernsteinsäure eine mehrbasische Säure ist. Dampft man benzoësaures Ammoniak zur Trockene ab, und bringt die Masse dann in eine Retorte, welche mit einem Kühlapparat verbunden wird, so sieht man, sobald die Masse in der Retorte schmilzt, sich ein Sublimat bilden, welches sich im Hals der Retorte zum Theil absetzt, gleichzeitig entweicht aber etwas Ammoniak, und es geht etwas Wasser über. Nachdem die Operation länger als eine Stunde gedauert hatte, verdichteten sich im Kühlapparat noch fortwährend Wassertropfen, und es war defshalb schon a priori wahrscheinlich, dafs dieses Wasser aus seinen Elementen beim Erhitzen sich erst bilde. Bei fortgesetzter Operation kamen mit dem Wasser einige Oeltropfen von einem auffallenden Bittermandelölgeruch, so auffallend, dafs ich glaubte, die Benzoësäure sey durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu Bittermandelöl reducirt. Der geschmolzene Rückstand in der Retorte, der auch einen sehr starken Bittermandelölgeruch zeigt, gab bei der Destillation mit Wasser mehr von diesem Oel. Nachdem bei der Destillation die Masse in der Retorte trocken geworden war, wurde sie von Neuem bis zum Schmelzen er-

hitzt, darauf mit Wasser destillirt, und diese Operationen abwechselnd so oft wiederholt, bis sich eine hinreichende Menge des Oels gebildet hatte. Von Zeit zu Zeit ward der Masse bei der Destillation noch etwas Ammoniak zugesetzt, doch war diefs kaum nöthig, da das übergehende Wasser, welches bei der Destillation zurückgegeben wurde, stets stark ammoniakalisch war *).

Um das Oel zu reinigen, wird es zuerst mit wenig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und Wasser gewaschen, um alles Ammoniak zu entfernen, nachdem es dann noch einige Mal mit reinem Wasser abgewaschen war, ward es über Chlorcalcium getrocknet, und zuletzt durch Destillation, wobei es sich nich verändert, vollkommen rein erhalten.

Die Flüssigkeit ist jetzt vollkommen klar und farblos, der Geruch stark und angenehm; das Oel löst sich in nahe 100 Theilen Wasser von 100° zu einer wenig trüben Flüssigkeit; beim Erkalten scheidet sich ein Theil desselben in kleinen Tröpfchen wieder ab. — In Alkohol und Aether löst es sich in jedem Verhältnifs; der Geschmack ist brennend. Es sinkt in kaltem Wasser zu Boden; beim Erwärmen mit Wasser wird es leichter als dasselbe; bei 15° ist sein spec. Gewicht = 1,0073. Es fängt bei 190° an zu sieden, der Siedpunkt steigt dann noch ein wenig, bleibt aber constant bei 191°. Es läfst sich entzünden, und brennt mit leuchtender und rufsender Flamme; es bricht das Licht sehr stark, der Lichtberechnungscoefficient ward, durch meinen Collegen, Prof. Reusch, = 1,503 gefunden.

---

*) Auf diese Weise erhielt ich aus 12 Unzen Benzoësäure in 5 Tagen an 6 Unzen unreines Oel, und ein grofser Theil der Benzoësäure ward aus dem Sublimat und aus dem Rückstand unverändert wieder erhalten. Wäre seine Darstellung einfacher und rascher, so könnte es ohne Zweifel statt des Bittermandelöls zu Parfümerien gebraucht werden, denn sein Geruch ist diesem Oel so auffallend gleich, dafs es von allen Personen, welche zu mir kamen, dafür gehalten ward.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat zeigte die Flüssigkeit sich stark stickstoffhaltig, Kalium brachte, auch bei längerer Berührung, in der Kälte keine Veränderung darin hervor, erst beim längeren Erhitzen ward die Flüssigkeit bräunlich gefärbt. Zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ward der Körper, wie gewöhnlich, mit Kupferoxyd verbrannt; die Verbrennung erfolgt vollständig, wenn sie sehr langsam vorgenommen wird; der Stickstoff ward theils durch Messen des gebildeten Volums nach Liebig direct bestimmt, theils durch Erhitzen mit Kalk und Natron, als Platinsalmiak; hier ist es schwierig, allen Verlust zu vermeiden, bei der geringsten Uebereilung während der Operation sieht man sogleich Oeltropfen auf der Salzsäure; eine glücklich zu Ende gebrachte Verbrennung dauerte über 4 Stunden.

0,3165 Oel gab 0,943 Kohlensäure und 0,142 Wasser
0,269 „ „ 0,801 „ „ 0,125 „
0,233 „ „ 0,693 „ „ 0,106 „
0,343 „ „ 37 C.C. Stickgas von 0° bei 336''' Barometerstand.
0,332 „ „ 0,698 Platinsalmiak.

Hiernach ist die Formel des Oels = C_{14} *) H_5 N.

Diefs entspricht in 100 Th.:

		berechnet		gefunden	
C_{14}	1062,00	81,60	81,92	81,87	81,78
H_5	62,40	4,79	4,98	5,16	5,05
N	177,04	13,61	13,67	13,35	
	1301,44	100,00	100,57	100,38.	

Die Bildung dieses Oels aus Benzoësäure und Ammoniak erklärt sich nun leicht **):

$$C_{14}\,H_5\,O_3 + NH_3 = C_{14}\,H_5\,N + 3\,HO.$$

*) C = 75,854.

**) Die Bildung dieses Körpers bei der Zersetzung des benzoësauren Am-

Als ich vor mehreren Jahren im Laboratorium zu Giefsen bei der Untersuchung der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Hippursäure, ein Product dieser Einwirkung, wahrscheinlich unreines Benzamid, der trocknen Destillation unterwarf, erhielt ich im Destillat neben Blausäure, einige Tropfen eines Oels, welche im Wasser zu Boden sanken; der Geruch dieses Oels war vollkommen gleich dem des Bittermandelöls, wefshalb ich es dafür hielt; doch fiel es mir auf, dafs es sich nach 4 Stunden an der Luft noch nicht oxydirt hatte; auch nach kurzer Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure konnte ich die Bildung von Benzoësäure nicht bemerken; durch Einwirkung von starker Salpetersäure ward es rasch in Benzoësäure verwandelt; ob sich hierbei auch Ammoniak gebildet hatte, ward nicht untersucht; überhaupt konnte wegen der höchst geringen Menge des Products keine weitere Untersuchung desselben vorgenommen werden. Doch glaube ich jetzt fest, dafs ich damals denselben Körper hatte, wie jetzt; denn auch dieser Körper wird, wie sich leicht voraussehen liefs, bei Einwirkung von Säuren, unter gleichzeitiger Wasserzerlegung, in Benzoësäure

---

moniaks ist vollkommen analog der Bildung von Blausäure bei Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks:

$$C_2\,HO_3 + NH_3 = C_2\,HN\;(=CyH) + 3\,HO.$$

Nach Doebereiner bildet sich, beim Erhitzen des kleesauren Ammoniaks, Cyan:

$$C_2\,O_3 + NH_3 = C_2\,N + 3\,HO.$$

Die Benzoësäure enthält, so wie die Ameisensäure und Kleesäure, 3 Aequivalente Sauerstoff; aller Sauerstoff der Säure verbindet sich hier mit den 3 Aequivalenten Wasserstoff des Ammoniaks; und das Product enthält den Kohlenstoff und Wasserstoff der Säure und den Stickstoff des Ammoniaks.

Auch die Essigsäure enthält 3 Aequivalente Sauerstoff, es wäre zu untersuchen, welche Zersetzung das essigsaure Ammoniak in der Hitze erleidet; ist diese Zersetzung der des benzoësauren Ammoniaks analog, so müfste sich ein Körper $= C_4\,H_3\,N$ bilden; denn $C_4\,H_3\,O_3 + NH_3 = C_4H_3\,N + 3\,HO$.

und Ammoniak verwandelt. Dieselben Zersetzungsproducte, wie Säuren, bilden starke Basen.

Eine Verbindung dieses Oels mit andern Körpern konnte ich nicht hervorbringen.

Das spec. Gewicht des Dampfs fand ich = 3,70. Es berechnet sich zu 3,61, wonach 1 Aeq. 4 Volumen entspricht.

14 Vol.	Kohle	= 11,799
10 »	Wasserstoff	= 0,688
2 »	Stickstoff	= 1,952

$$\frac{14,439}{4} = 3,61.$$

Ballon mit Luft = 39,060 bei 18°,5 u. 331‴ Barometerst.
» » Dampf = 39,358 » 248° u. 331‴ »

Capacität des Ballons = 231 C. C.

1 Lit. Dampf wiegt daher = 4,813 und das sp. Gew. = 3,70.

Laurent's Nitrobenzoyl = C_{14} H_5 N hat also die gleiche Zusammensetzung wie dieser Körper, die Entstehung des Nitrobenzoyls und seine Eigenschaften sind durchaus verschieden; diese beiden Körper gehören also zu den isomeren.

Da Laurent den von ihm entdeckten Körper schon Nitrobenzoyl genannt hat, auch schon ein Azobenzoyl existirt, so könnte man den aus benzoësaurem Ammoniak entstehenden Körper vielleicht Benzonitril nennen.

Das bei der Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhaltene Sublimat, so wie der Rückstand in der Retorte, mufste noch untersucht werden. Beide lösen sich leicht in Wasser, und die Lösung reagirt sauer, mit Kalkhydrat entwicklen beide leicht den Geruch nach Ammoniak.

Das Sublimat ist aufserordentlich voluminös und leicht; auch Platinchlorid zeigte Ammoniak darin nach, mit Säure versetzt, gab die Lösung einen weifsen Niederschlag, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter löslich. Bei der Verbrennung zeigte es sich, dafs es reine Benzoësäure sey.

Diese Dankbarkeit, zugleich ein Trost und Stachel für das im Leben nicht gewürdigte Verdienst oder Genie, ist ein schönes Zeichen der Zeit, und defshalb wird auch diese Aufforderung an die verehrten Mitglieder und Ehrenmitglieder des norddeutschen Apotheker-Vereins, zur Begründung eines dem Stifter dieses Vereins zu errichteten Denkmals nach Kräften mitzuwirken, gewifs den Wünschen aller Vereinsmitglieder entsprechen.

Der verewigte Brandes hat zwar durch seine wissenschaftliche Forschungen seinem Namen auf lange Zeit ein rühmliches Andenken gesichert und durch Stiftung des Vereins, dessen Gedeihen und Ausbreitung er den gröfsten Theil seines Lebens und seiner Thätigkeit widmete, sich selbst ein Monument, das hoffentlich viele Jahrhunderte überdauern wird, errichtet; indessen ist es eine heilige Pflicht der Pietät, das Gedächtnifs des Begründers unsers weitverzweigten Vereins durch ein dem Geiste und der Sinnesart desselben entsprechendes Denkmal zu ehren, und dazu ist von dem jetzigen Oberdirector nicht ein Kunstwerk von Stein oder Erz, sondern eine Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Ausbildung talentvoller Pharmaceuten in Vorschlag gebracht.

In der diesjährigen General-Versammlung zu Blankenburg ist nämlich von dem Dr. Bley der Antrag gestellt, durch eine Sammlung ein Capital zu gründen, dessen Zinsen zur Unterstützung der Studien eines, der Pharmacie sich widmenden, braven jungen Mannes der Brandes'chen Familie verwandt, oder im Fall aus dieser sich Niemand fände, auch eines andern, wenig bemittelten, aber mit Fähigkeiten ausgerüsteten Pharmaceuten, als Hülfsmittel zu seiner Ausbildung bewilligt werden sollten.

So wie nun die in der Versammlung Anwesenden mit Freuden in diese Proposition einstimmten, werden auch gewifs alle übrigen Mitglieder und Ehrenmitglieder des Vereins an der Errichtung dieses schönen Denkmals den thätigsten Antheil nehmen, und dürfen wir uns daher wohl die gehorsamste Bitte erlauben, die

hierzu bestimmten Beiträge den zunächst wohnenden Herren Vice- oder Kreisdirectoren zu übersenden, welche dann dem vom Directorio mit der Verwaltung des Kapitals beauftragten Director Dr. Herzog in Braunschweig die Einnahme mit dem Verzeichnisse der gütigen Geber gefälligst zukommen lassen wollen. Ueber die eingegangenen Gelder wird in unserer Vereinszeitung von Zeit zu Zeit Rechenschaft abgelegt werden, und das Januar-Heft unseres Archivs wird das Statut der Stiftung mittheilen.

Ein Denkmal an Brandes Gruft wollen seine Freunde und Verehrer in Salzuffeln, sowie im Lippischen Lande und der dortigen Umgegend ihm errichten. Dafs der Verein sich dabei betheilige, ist der Wunsch der zur Ausführung dieses Denkmals zusammen getretenen Freunde, und so mag auch diesem edlen Werke unsere Beihülfe mit zu Theil werden.

Das Directorium des norddeutschen Apotheker-Vereins.

Dr. *Bley*. Dr. *Du Menil*. Dr. *Witting*. Dr. *E. F. Aschoff*.
Overbeck. Dr. *L. Aschoff*. *Faber*.
Dr. *Geiseler*. Dr. *G. Herzog*.

Berichtigung.

Die auf S. 131 des 46. Bandes zugefügte zweite Note zu Berzelius' Abhandlung über den Schwefelphosphor, ist nicht von dem Autor, sondern von der Redaction, was zu bemerken versäumt wurde.

D. R.

Zur Nachricht.

Nachdem sich der Drucker der Annalen in den Besitz der zu den chemischen Formeln nach Berzelius gehörigen durchstrichenen Buchstaben gesetzt hat, werden von jetzt an die Formeln ganz nach der Art und Weise gesetzt werden, wie sie in den uns zugesendeten Manuscripten enthalten sind.

D. R.

Ausgegeben am 23ten December 1843.

0,315 gab 0,793 Kohlensäure = 69,22 pC. Kohle
0,150 Wasser = 4,28 pC. Wasserstoff.

Der Rückstand in der Retorte war wenig gefärbt, und ward aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Alkohol, darauf mit Wasser wenig ausgewaschen; es blieb reines benzoësaures Ammoniak zurück. 0,824 gaben 1,280 Platinsalmiak = 18,2 pC. Ammoniak, nach der Rechnung enthält das benzoësaure Ammoniak 18,6 pC.

Mit Säure versetzt, giebt das benzoësaure Ammoniak reine Benzoësäure.

0,385 S. gaben 0,968 Kohlensäure = 69,14 pC. Kohle
0,181 Wasser = 5,22 pC. Wasserstoff.

Die Benzoësäure enthält in 100: 69,10 Kohle
4,87 Wasserstoff.

Nachschrift.

Herr Alex. Chodnew hat in dem Laboratorium zu Giefsen einige Analysen des von Herrn Prof. Fehling dargestellten Benzonitrils unternommen. Er erhielt genau dieselben Resultate. Folgende sind seine Zahlen:

I. 0,2949 Gr. Benzonitril mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,783 Gr. Kohlensäure und 0,1295 Gr. Wasser.

0,359 Gr. Benzonitril mit Natron und Kalk verbrannt gaben 0,737 Platinsalmiak.

II. 0,2785 Gr. Benzonitril gaben 0,8253 Kohlensäure und 0,1265 Wasser.

0,52 Gr. Benzonitril mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, gaben 62 C. C. Stickgas bei 11° C. und 328,4 Par. Lin. Bar.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

		I.	II.
Kohle	=	81,38	81,49
Wasserstoff	=	4,84	4,99
Stickstoff	=	13,16	14,08

D. Red.

Ueber den Einflufs des Guanodünger auf die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen;

von Dr. *A. Vogel*, jun.

(Vorgetragen bei der 21ten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Gratz 1843.)

Um die Einwirkung des Guanodünger auf die Vegetation zu beobachten, wurde im Kön. botanischen Garten zu München ein Exemplar von Fuchsia fulgens mit Guano gedüngt und daneben ein anderes Exemplar derselben Pflanze ohne Guano, beide in besonderen Gefäfsen, zum Vergleiche aufgestellt. Die mit Guano gedüngte Pflanze entwickelte sich auffallend schnell und hatte schon vollkommen ausgebildete Blüthen, während das andere Exemplar noch gar keine Knospen zeigte. Die Blätter der mit Guano gedüngten Pflanze hatten nicht das gewöhnliche dunkle Grün, sondern waren mehr hell gefärbt. Ueberhaupt zeigte die rasch aufgeschossene Pflanze ein krankhaftes Ansehen.

In der Absicht, den Einflufs des Guano auf die Pflanzenaschen kennen zu lernen, untersuchte ich die Asche der damit gedüngten Pflanze und analysirte zum Vergleich auch die ohne Guano aufgezogene Pflanze.

100 Theile der mit Guano gedüngten Fuchsia fulgens wiegen bei 100° C. getrocknet 13,4, enthalten daher 86,6 pC. Wasser, während 100 Th. des anderen Exemplars bei 100° C. getrocknet 19 wogen, daher nur 81 pC. Wasser enthalten. Durch das Düngen mit Guano gewann daher die Pflanze 5,6 pC. Wasser, was schon zur Erklärung ihrer bei weitem rascheren Entwicklung dienen kann.

100 Th. des getrockneten Exemplars, welches mit Guano gedüngt worden, hinterliefsen nach der Verbrennung 6,2 einer weifsen, lockeren Asche, während die Pflanze ohne Guano 7,5 Aschenreste gab. Es ergiebt sich hieraus eine Differenz von 1,3

pC. Aschenrückstand, welche in der mit Guano behandelten Pflanze weniger enthalten ist.

Die vergleichende Analyse der beiden Aschen zeigte eine sehr auffallende Verschiedenheit ihrer quantitativen Zusammensetzung, was um so unerwarteter war, da die beiden Exemplare unter möglichst gleichen Verhältnissen in demselben Boden, mit demselben Wasser begossen, aufgezogen waren. Die sich ergebende Verschiedenheit kann nur von der Einwirkung des Guano herrühren.

Die Asche der mit Guano behandelten Pflanze enthielt 41,5 pC. in Wasser löslicher Bestandtheile, die ohne Guano 22 pC. Diese in Wasser löslichen Salze bestehen in beiden Aschen vorzüglich aus kohlensauren Alkalien mit Beimengung von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali. Der Guano hatte also der Pflanze eine sehr überwiegende Menge löslicher Substanzen zugeführt, wodurch gewiſs ihr schnelles, beinahe krankhaftes Wachsthum mitbewirkt wurde.

Die Menge der phosphorsauren Salze differirte in beiden Aschen nur um 0,2 pC. Dagegen finden im Gehalt an Kalk und Magnesia bemerkenswerthe Unterschiede statt. Die Asche der ohne Guano aufgewachsenen Pflanze enthält 40,2 pC. kohlensauren Kalk und 23,7 kohlensaure Magnesia, die mit diesem Dünger behandelte nur 25,4 kohlensauren Kalk, dagegen 27,1 pC. kohlensaure Magnesia. Dieser im Vergleich zum Kalk sehr bedeutende Gehalt an Magnesia entsteht vermuthlich durch die im Guano in beträchtlicher Menge enthaltene Ammoniak-Talkerde.

Berücksichtigt man die Zusammensetzung des Guano, wie sie aus verschiedenen Analysen bekannt ist, so zeigt sich, daſs derselbe gröſstentheils aus löslichen Salzen besteht, besonders reich ist er an phosphorsauren Salzen; da aber die zum Versuche angewendete Pflanzengattung zu ihrem Gedeihen nur wenig phosphorsaure Salze nöthig hat, so scheint deſshalb die Wirkung des Guano keine günstige gewesen zu seyn. Im

Allgemeinen führt demnach der Guano der damit gedüngten Pflanze eine gröſsere Quantität Wasser zu, versieht dieselbe mit einer bei weitem bedeutenderen Menge in Wasser löslicher Salze, besonders kohlensaurer Alkalien und vermindert die Aufnahme an Kalk mehr als um $^{1}/_{3}$. Das veränderte Wachsthum und Aussehen der mit Guano gedüngten Pflanze rührt daher vorzüglich von den in so verschiedener Menge zugeführten Salzen her, woraus der von Hrn. Prof. Liebig zuerst gezeigte bedeutende Einfluſs der unorganischen Bestandtheile auf das Gedeihen der Pflanze hervorgeht.

Die in groſser Anzahl und an verschiedenen Orten auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig vorgenommenen Analysen von Pflanzenaschen, deren Wichtigkeit und Vorzug vor den kostspieligen Bodenanalysen von demselben Chemiker zuerst nachgewiesen wurde, werden uns bald über das Verhältniſs der Aschen zur Pflanze vollkommen ins Klare setzen.

Gewiſs wird es alsdann von Interesse seyn, auch den Einfluſs verschiedener Düngerarten auf die chemische Zusammensetzung der Aschen zu prüfen.

Aufruf

an die Mitglieder und Ehrenmitglieder des norddeutschen Apotheker-Vereins.

Ueberall in Deutschlands Gauen erheben sich jetzt groſsartige Denkmäler, durch welche das Andenken an groſse Thaten und berühmte Männer auf die Nachwelt übertragen, das Verdienst Einzelner um die Gesammtheit der Menschheit oder Mitbürger eines Vaterlandes, auf dem Felde der Politik, Wissenschaft oder Ehre erkämpft, dankbar anerkannt wird.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIX. Bandes zweites Heft.

Chemisch-physiologische Untersuchung über die Flechten;

von *W. Knop.*

Ueber die Flechten sind schon früher verschiedene Untersuchungen vorgenommen worden, die besonders auf die für technische oder medicinische Anwendungen merkwürdigen Arten dieser Familie, oder auf die aus diesen dargestellten, als Farbematerial benutzten Stoffe selbst gerichtet waren. Von nicht geringem Interesse scheint es zu seyn, eine möglichst grofse Anzahl von verschiedenen Flechten mit Berücksichtigung der Pflanzenphysiologie zu untersuchen, indem man bei der Einfachheit der Organisation dieser Gewächse erwarten dürfte, weniger Schwierigkeiten beseitigen zu müssen, als bei höher organisirten, um aus den chemischen Eigenschaften und den Umwandlungen der Vegetationsproducte einen Schlufs auf die Bedeutung derselben für die Oekonomie der Gewächse ziehen zu können. In Beziehung auf den Umfang dieser Arbeit ist bereits von den Herren Dr. Rochleder und Heldt in ihrer, Bd. XLVIII S. 1 dieser Annalen erschienenen Abhandlung das Nöthige mitgetheilt, und es ist daselbst bereits bemerkt, dafs ich im Laboratorium des Herrn Prof. Wöhler mit einem anderen Theile derselben Untersuchung beschäftigt sey. Während jene Chemiker die Zersetzungsproducte der Lecanorsäure, die

Flechtenfaser und mehrere verschiedene Species von Flechten untersuchten, war ich vorzüglich mit der Untersuchung desjenigen Stoffes, der in jener Abhandlung mit dem Namen *Usnein* bezeichnet ist, beschäftigt, welchen Namen ich in Beziehung auf die Gattung, in deren Species ich sie zuerst fand, vorgeschlagen hatte, und welcher derselbe Stoff ist, den jene Chemiker auch in der Cladonia rangiferina, Parmelia furfuracea in den Ramalinen, so wie ebenfalls in der Usnea barbata, die ich hier zur Darstellung dieses Stoffes für die Untersuchung bisher vorzugsweise anwandte, aufgefunden hatten. Die Untersuchung dieses Stoffes, der, wie weiter unten folgen wird, sehr verbreitet in der Familie der Flechten ist, mag demnach zuerst hier abgehandelt werden. Da er sich zu Basen entschieden wie eine Säure verhält, so schlage ich den Namen *Usninsäure* dafür vor.

Zur Darstellung der Usninsäure habe ich bisher angewandt: Usnea florida Hoffm. U. hirta Hoffm. U. plicata Fries. lich. 18, für welche Formen sich in Beziehung auf die Quantität dieses Stoffes keine merklichen Verschiedenheiten herausstellten, wiewohl zu verschiedenen Jahreszeiten und von verschiedenen Standorten die Flechten gesammelt wurden. Die Flechten wurden geschnitten, mehrere Tage mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, der Aether abfiltrirt und bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, welcher mit etwas Alkohol versetzt, beim Erkalten diesen Körper in feinen, schwefelgelben Krystallen fallen läfst, die man durch Waschen mit heifsem Alkohol sogleich rein erhalten kann.

Auf diese Weise erhält man die Usninsäure in prismatischen Krystallen, von einer rein schwefelgelben Farbe. Die Krystalle sind spröde und bilden zerrieben ein etwas blafseres Pulver, das sehr elektrisch ist, sie schmelzen bei 200° C. zu einer gelben durchsichtigen, harzähnlichen Flüssigkeit, die sich beim Erstarren wiederum ganz oder zum Theil zu Krystallen

zusammenzieht. Bei etwas erhöhter Temperatur zersetzt sie sich, unter Entwickelung eines, die Athmungsorgane heftig angreifenden entzündlichen Dampfes, von eigenthümlichem Geruch. Der Dampf setzt an kalte Körper unveränderte Krystalle von Usninsäure wieder ab, die man bei zweckmäfsiger Vorrichtung in gröfseren Krystallprismen und Blättern von derselben schwefelgelben Farbe erhalten kann. Die Temperatur, wobei die Sublimation eintritt, liegt nahe über dem Schmelzpunkt und fällt mit derjenigen, bei welcher sich die Usninsäure zersetzt, fast zusammen, wenigstens konnte ich bei Sublimationsversuchen die theilweise Zersetzung eines Rückstandes nicht verhüten. Dieser Rückstand ist eine glänzende, sehr schwer verbrennliche Kohle.

Gegen Wasser verhält sich die Usninsäure wie ein Harz, sie benetzt sich damit nicht. Gewöhnlicher Alkohol löst kalt kaum etwas davon auf, siedend so wenig, dafs man die Krystalle ohne merklichen Verlust damit waschen kann. Von Aether wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer und langsam aufgelöst, siedender Aether löst sie beträchtlich auf und setzt sie beim Erkalten in schwefelgelben, durchsichtigen Krystallen ab. Erhält man die Säure auf irgend eine Art, wie z. B. durch Zersetzung eines ihrer Salze in einer Flüssigkeit, worin die Säure selbst schwer löslich oder unlöslich ist, in sehr feiner Vertheilung, so kann ihre Farbe oft fast weifs erscheinen, unter allen diesen Umständen nimmt sie die schwefelgelbe Farbe wieder an, wenn man sie durch Auflösen in Aether und Abdestilliren desselben in gröfseren Krystallen zu erhalten sucht. In siedendem Terpentinöl, in heifsen, fetten Oelen löst sie sich gleichfalls und krystallisirt beim Erkalten mit unveränderter Farbe heraus. Demnach mufs man die gelbe Farbe als der Usninsäure eingenthümlich betrachten, wie es auch die weitere Uutersuchung der Salze bestätigt.

In concentrirten Auflösungen der ätzenden Alkalien löst sich die Usninsäure besonders leicht beim Erwärmen auf und

bildet damit die Salze, die weiter unten beschrieben sind, aber bei Ueberschufs von Alkali haben diese Salze noch mehr als an und für sich die Eigenschaft, die Säure an der Luft in eigenthümliche, gefärbte Stoffe zu verwandeln. Wendet man eine concentrirte Aetzkalilauge an, so sieht man, wie beim Erhitzen von der Oberfläche der Flüssigkeit tief carminroth gefärbte Streifen niederfliefsen, setzt man dieses Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit tief dunkel roth gefärbt erscheint, und sättigt man mit Essigsäure, so erhält man einen goldgelben, flockigen Niederschlag, der in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist, und nach Verdunsten desselben amorph und pulverförmig zurück bleibt. Verdünnte Aetzkalilauge löst ihn wiederum mit carminrother Farbe, die durch Schwefelwasserstoff nicht merklich verändert wird. Dieser goldgelbe Körper scheint die Verbindung eines carminrothen Farbestoffes mit Wasser zu seyn. Erhitzt man ihn nämlich bis zum Schmelzen, so erhält man eine carminrothe Masse, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe auflöst, woraus derselbe bei Zusatz von Wasser wiederum mit goldgelber Farbe gefällt wird. Uebergiefst man diesen goldgelben Körper vor dem Schmelzen mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man schmutzig olivenfarbene Lösungen.

Setzt man die Einwirkung des Aetzkalis auf die Usninsäure länger fort, so erhält man beim Neutralisiren immer mehr braune Fällungen, endlich eine fast schwarze, theerartige Masse, die zu einem schwarzen, klebenden Körper eintrocknet.

Wendet man Ammoniak an, so erhält man einen ähnlichen Verlauf der Verwandlungen der Usninsäure, aber sie gehen viel langsamer vor sich, und es sind in der Flüssigkeit, die ebenfalls eine rothe, aber mehr weinrothe, als carminrothe Farbe nach mehreren Tagen an der Luft annimmt, stets gemengte Verbindungen verschieden oxydirter Körper vorhanden, deren Trennung nur bei Bearbeitung gröfserer Massen zu hoffen ist. Nach längerer Einwirkung des Ammoniaks erhält man einen in

der wäſsrigen Flüssigkeit nach Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks zum Theil löslichen, rothbraunen Farbestoff, der die Auflösung dunkel weinroth färbt. Diese Auflösungen werden, wie bei der in Aetzkalilauge auf ähnliche Weise erhaltenen gefärbten Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoff unmerklich verändert. Durch dieses Verhalten, so wie durch die Art der Entstehung, wobei Ammoniak unwesentlich, ist der aus der Usninsäure entstehende rothe Farbestoff von dem aus dem Orcin abgeleiteten verschieden.

Zur Darstellung dieser rothen Farbestoffe muſs man die Usninsäure durchaus rein anwenden; hängt von den Harzen, die sie in den Flechten begleiten, noch eine geringe Quantität an, so erhält man in allen Fällen unrein olivenfarbene bis braune Auflösungen und Niederschläge.

Das Verhalten der Säure zu kohlensauren Alkalien wurde benutzt, um die Salze, die sie bildet, darzustellen, und in Verbindung mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen die Formel und das Atomgewicht derselben festzustellen. Die wasserhaltigen neutralen Salze dieser Säure mit den Alkalien sind in gröſseren Krystallen farblos, in kleinen und unvollkommenen weiſs und seidenglänzend, im Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. *Das Kalisalz* erhält man, wenn die Säure auf obige Weise mit Aether dargestellt ist, oder überhaupt, wenn sie von den mit ihr in den Flechten zugleich vorkommenden Harzen befreit ist, unmittelbar durch Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Kali im Ueberschuſs mit der zerriebenen Säure. Da dieses Salz schwer löslich ist, so krystallisirt es beim Erkalten sogleich heraus und kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Durch freiwillige Krystallisation aus wäſsrigem Alkohol kann man dieses Salz in groſsen Krystallen erhalten. War die Säure mit den obengenannten Harzen verunreinigt, so verhindern diese die Krystallisation und beschleunigen dadurch die

Oxydation dieser Säure. In diesem Falle gelingt die Darstellung am leichtesten, wenn man die Säure mit trocknem Kalihydrat zusammenreibt und dieses Gemenge in nicht so grofsen Portionen, dafs die Flüssigkeit sich merklich erwärmt, in ein Wasser einträgt, in welches man fortwährend einen Strom Kohlensäure leitet. Im Ueberschufs hineingeleitete Kohlensäure zersetzt das gebildete Kalisalz nicht. Man erhält während dieser Operation, sobald das Aetzkali neutralisirt ist, das Kalisalz in feinen Schuppen krystallisirt, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Indessen ist es oft sehr schwer, auf diese Weise das Salz völlig weifs zu bekommen, beim Erhitzen bis zur Auflösung des gebildeten Salzes bilden sich dann oft die oben erwähnten rothen und braunen Zersetzungsproducte, die hartnäckig diesen Salzen anhängen. Das auf eine dieser Weisen dargestellte Salz enthält in diesem Zustande Krystallwasser, es ist das beständigste unter allen und eignet sich am besten, um die Erd- und Metalloxydsalze durch Wechselzersetzung darzustellen. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser schäumt wie eine Seifenlösung, nur bei übermäfsiger Verdünnung fängt es an, sich zu zersetzen, indem sich Flocken eines sauren Salzes ausscheiden. Da das Salz bei seiner schuppigen Beschaffenheit viel Wasser einschliefst und, wie alle übrigen Salze, das Krystallwasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur verliert, so konnte der Wassergehalt nicht mit Sicherheit ermittelt werden 0,457 des bei 100° getrockneten Kalisalzes gab bein Glühen und nachherigem Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak, 0,074 kohlensaures Kali = 0,0546 Kali = 11,05 Procent.

Das Natronsalz verhält sich dem Kalisalz durchaus ähnlich, aber es zersetzt sich viel leichter, und die Säure verwandelt sich schneller in jene rothen und braunen Oxydationsproducte. Auf dieselbe Weise wie das Kalisalz, erhält man es durch Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Natron mit der Säure.

Löst man das neutrale Salz, welches man in sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Krystallen aus der alkalischen Mutterlauge erhält, in Wasser auf, welches man bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein saures Salz in gelben Flocken aus, die Flüssigkeit schäumt wie eine Seifenlösung, die abgeschiedenen Flocken oxydiren sich an der Luft schnell. Setzt man zu einer solchen heifsen Lösung Alkohol, so klärt sich die Flüssigkeit wieder, aber die entstandenen Zersetzungsproducte hindern die Krystallisation und beschleunigen dadurch die Oxydation der Säure.

Das Ammoniaksalz erhält man, wenn man die reine Usninsäure mit absolutem Alkohol übergiefst und in dieses Gemenge einen Strom Ammoniakgas leitet, bis die Säure gelöst ist, beim freiwilligen Verdampfen des Alkohols in nadelförmigen Krystallen. Diese geben an kochendes Wasser Ammoniak ab und scheiden die Säure in gelbweifsen Flocken mit einem hartnäckig zurückgehaltenen Antheil Ammoniak aus.

Uebergiefst man die gepulverte Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so entsteht ein saures Salz, welches in der Flüssigkeit, die kohlensaures Ammoniak enthält, unlöslich ist. Wäscht man aber das Salz mit Wasser, so nimmt das Wasser, sobald das kohlensaure Ammoniak, entfernt ist, davon auf und läfst, wie das obige Ammoniaksalz beim Kochen wiederum weifsgelbe Flocken fallen, indem das Salz Ammoniak verliert. Läfst man die Lösung in Wasser in die zuerst abgelaufenen, kohlensaures Ammoniak haltenden, Flüssigkeiten, fliefsen, so scheidet sich die Verbindung wieder als hierin unlöslich aus.

Bringt man gepulverte Usninsäure in einem Becherglase, auf dessen Boden sich eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak oder Aetzammoniak befindet, so an, dafs sie nur einen feuchten Atmosphäre von kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak ausgesetzt ist, so verliert sie nach längerer Einwirkung

ebenfalls ihre gelbe Farbe, indem sie Ammoniak daraus aufnimmt, welches sich nachher bei Behandlung mit Kali zu erkennen giebt. Gegen Wasser verhielt sie sich in diesem Zustande wie die mit flüssigem, kohlensaurem Ammoniak behandelte Säure. Erst nach sehr langer Zeit nimmt sie bei dieser Behandlung eine braunrothe Farbe an.

Die Salze der Usninsäure mit den *Erden*- und *Metalloxyden* sind in Wasser fast unlöslich. Sie können sämmtlich durch Fällung des Kalisalzes vermittelst der Auflösungen neutraler Erd- und Metalloxydsalze leicht dargestellt werden. Sie scheiden sich sogleich in amorphen Flocken ab, die sich beim Erhitzen meistens in mikroskopische Krystallkörner zusammen ziehen. Mit im Ueberschufs hinzugesetzten Fällungsmitteln gehen die meisten leicht in heifsem Wasser lösliche Verbindungen ein, die sich beim Erkalten wiederum zersetzen und amorphe Niederschläge fallen lassen. Im Alkohol lösen sich die meisten, Aether zieht Usninsäure aus, absoluter Alkohol scheint nur die wasserhaltigen Salze zu lösen.

Das Barytsalz ist unter diesen das ausgezeichnetste. Da dieses Salz leicht rein erhalten werden kann, indem es deutliche Krystalle bildet, wenn man es unter Wasser erhitzt, oder wenn man es aus Alkohol krystallisiren läfst, so wurden zwei Barytbestimmungen damit vorgenommen. Die angewandten Quantitäten des Salzes wurden auf folgende Weise bereitet:

I. Eine Auflösung des Kalisalzes in heifsem Wasser, die völlig klar war, wurde so lange mit verdünnter, heifser Chlorbariumlösung versetzt, bis letztere im geringen Ueberschufs vorhanden war und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Es löst sich nur ein Minimum und man erhält einen blendend weifsen, seidenglänzenden Niederschlag durch das krystallinische, wasserhaltige Barytsalz. Dieses wurde abfiltrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Das Krystallwasser verliert dieses Salz, wie das Kalisalz, sehr leicht, und da es ebenfalls viel Wasser

mechanisch einschliefst, so konnte der Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Erhitzt man dieses Salz bei der Verbrennung sehr vorsichtig, so kann man den gröfsten Theil der Säure daraus hinweg sublimiren, wodurch die Verbrennung sehr erleichtert wird. Das so erhaltene Salz wurde bei 100° getrocknet:

0,296 des trocknen Salzes gaben beim Verbrennen einen Rückstand von kohlensaurem Baryt, der nach der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 0,066 wog = 0,0513 Baryt = 17,32 Procent.

II. Auf dieselbe Weise, aber mit dem Kalisalze einer zweiten Bereitung dargestelltes Salz, wurde in starkem Alkohol gelöst, und hieraus noch einmal krystallisirt, indem der Alkohol im Wasserbade verdampft wurde. In der Mitte des Gefäfses hatte sich eine Kruste reiner, gelblich weifser Krystalle abgesetzt, die zur Analyse verwandt wurden.

0,329 des bei 100° getrocknetes Salzes, gaben einen Rückstand, der nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak in 0,074 kohlensaurem Baryt bestand = 0,057 Baryt = 17,47 Procent.

Das auf diese Weise aus Alkohol krystallisirte Salz ist wasserfrei, es löst sich nach der Krystallisation nicht wieder in Weingeist, wenn man es nicht vorher längere Zeit mit heifsem Wasser behandelt, wobei es dann gewöhnlich schon verändert wird, und eine unreine, endlich braunrothe Farbe annimmt. Schon während des Abdampfens des Alkohols im Wasserbade oxydirt es sich, wo es an den Wänden des Gefäfses antrocknet. Die übrigen Salze dieser Säure mit den Erden sind von weifser Farbe und von viel weniger deutlicher Krystallisirbarkeit. Die Salze der *Metalloxyde* erhält man als amorphe Flocken, wenn man sie auf oben angegebene Weise darstellt.

Das *Bleisalz* ist weifs, das *Silbersalz* ist weifs, zersetzt sich sehr schnell und färbt sich schwarz. Das *Kupfersalz* ist

grasgrün, beim Reiben im Glasmörser wird es äufserst elektrisch, es hat eine constante Zusammensetzung, wenn man bei seiner Bereitung einen Ueberschufs des Fällung mittels vermeidet. Bei seiner Darstellung wurde eine klare Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Kupferoxyd so weit gefällt, dafs noch ein Minimum des Kalisalzes gelöst blieb. Drei Bestimmungen des Kupferoxydes in diesem Salze von drei verschiedenen Bereitungen gaben denselben Kupferoxydgehalt.

0,461 des bei 100° getrockneten Kupferoxydsalzes gaben 0,047 Kupferoxyd = 10,2 Procent. Eine zweite Bestimmung gab 10,28, eine dritte 10,34.

Alle Salze der Usninsäure werden leicht durch die starken und schwachen Säuren, wobei die Kohlensäure ausgenommen, zersetzt, aber mehr oder weniger vollständig. Zersetzt man ihre Salze in Wasser oder wäfsrigen Lösungen, so ist es fast unmöglich, die Säure rein zu bekommen, sie behält einen Rückhalt der Base und entzieht sich durch ihr dem Fett ähnliches Verhalten der ferneren Einwirkung der Säuren. Aus der wäfsrigen siedenden Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure abgeschieden, hinterliefs die Säure noch einen Rückstand von 2—3 Procent Kali beim Verbrennen. Scheidet man die Säure aus einem Gemenge von schwächerem Weingeist und Ammoniak durch Neutralisation mit einer Säure, so behält sie ebenfalls leicht einen Rückstand von Ammoniak, den man durch Kali nachweisen kann, den sie aber durch Trocknen verliert. Will man die Säure aus einem ihrer Salze rein darstellen, so mufs man Weingeist zur Auflösung der Salze anwenden, und hierin dieselben durch eine Säure zersetzen. Durch Kochen der gefällten Säure mit einem durch irgend einer stärkern Säure angesäuerten Alkohol, können diese Rückhalte sämmtlich entfernt werden.

Bei vollkommener Reinheit der Säure gelingt die Darstellung der Salze überaus leicht, dagegen verliert man leicht die angewandte Substanz im entgegengesetzten Falle. Die oben

erwähnten Harze verzögern die Krystallisation der Salze, die sich in Auflösungen, namentlich beim Erhitzen, sehr leicht oxydiren, die entstandenen Oxydationsproducte erschweren die Krystallisation noch mehr, und man erhält dunkel olivenfarbene oder braune Flüssigkeiten, die beim Zusatz von Säuren braune oder rothbraune Flocken fallen lassen.

In dem bisherigen sind vier Bestimmungen der Base in den Salzen der Usninsäure enthalten, mit Hülfe deren sich vereint mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen die Formel für die Säure, so wie das Atomgewicht derselben, feststellen läfst.

Bei der Elementaranalyse wurde gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoffgas über das Kupferoxyd geleitet, indem mehrfach wiederholte Analysen auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd allein angestellt, nicht zu genügender Uebereinstimmung gebracht werden konnten, was theils in der grofsen Schwerverbrennlichkeit der Kohle, die die Säure hinterläfst, theils in der Sublimirbarkeit derselben seinen Grund hat. Die zur Verbrennung angewandte Säure war durch Ausziehen der Flechten mit Aether auf die oben beschriebene Art erhalten.

I. 0,32 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,14 Wasser und 0,748 Kohlensäure = 4,85 pCt. Wasserstoff und 63,8 Kohle.

II. 0,358 auf dieselbe Weise getrockneter Substanz von einer zweiten Bereitung gaben 0,16 Wasser und 0,836 Kohlensäure = 4,95 pCt. Wasser und 63,76 Kohle.

III. 0,397 bei 100° getrocknetes Kupferoxydsalz, gaben 0,832 Kohlensäure und 0,157 Wasser = 4,38 pCt. Wasserstoff und 57,2 Kohle.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel der Säure:

38 At. Kohlenstoff	=	2854,56
17 At. Wasserstoff	=	212,16
14 At. Sauerstoff	=	1400,
und das Atomgewicht der Säure	=	4467.

Berechnet man nach diesem Atomgewicht die procentische Zusammensetzung der Säure und der Salze, so erhält man durch folgenden Vergleich Zahlen, die mit den gefundenen zur Genüge übereinstimmen.

Für die Usninsäure:

	berechnet.		gefunden.
1) 38 At. Kohlenstoff	= 63,9	. . . .	63,8
2)	63,9	. . . .	63,76
1) 17 At. Wasserstoff =	4,75	. . . .	4,85
2)	4,75	. . . .	4,95.

Für das Kupferoxydsalz:

			berechnet.	gefunden.
1 At. Kupferoxyd	= 495,7	. .	= 10,0 . . .	10,2
38 At. Kohlenstoff	= 2854,5	. .	= 57,5 . . .	57,2
17 At. Wasserstoff	= 212,2	. .	= 4,3 . . .	4,38
14 At. Sauerstoff	= 1400,0	. .	= 28,2 . . .	
	4962		100,0.	

Für das Kalisalz:

		berechnet.	gefunden.
1 At. Kali	= 589,9 . . .	11,66 . . .	11,05
1 At. d. Säure	= 4467,		
	5058.		

Für das Barytsalz:

		berechnet.	gefunden. I.	gefunden. II.
1 At. Baryt	= 956,8 . . .	17,66 . . .	17,47 . . .	17,32
1 At. Säure	= 4467,			
	5424.			

Hieraus geht also hervor, dafs die Zusammensetzung sowohl der freien, als der an Basen gebundenen Usninsäure, durch die Formel C_{38} H_{17} O_{14} ausgedrückt werden mufs, wobei es allerdings ein auffallender und ungewöhnlicher Umstand ist, dafs die krystallisirte Säure kein basisches, durch andere Basen ab-

scheidbares Wasser zu enthalten scheint. Indessen ist es möglich, dafs sie dieses Wasseratom unter Umständen wirklich aufnehmen kann, dafs sie es aber, bei ihrer schwachsauren Natur, eben so leicht fahren läfst, wie die anderen Basen. Nimmt man in der krystallisirten Säure einen Wassergehalt an, der bei der Vereinigung mit den obengenannten Basen abgeschieden würde, und berechnet man in dieser Voraussetzung die Procentmengen dieser Basen und den Kohlenstoff und Wasserstoff im Kupfersalz, so erhält man Baryterde = 18,0, Kupferoxyd = 10,22, Kali = 11,9 Kohlenstoff = 58,8, Wasserstoff = 4,6, Zahlen, die alle höher sind, als die wirklich gefundenen Mengen und die also deutlich zeigen, dafs bei der Vereinigung der Usninsäure mit Basen kein Wasser abgeschieden wird. Wollte man ferner die 14 At. Sauerstoff als eine weniger wahrscheinliche Zahl betrachten, so könnte man annehmen, dafs der oben angegebene Wasserstoffgehalt zu grofs und dafs die Formel für die Säure eigentlich = C_{19} H_8 O_7 sey, demzufolge dann die Salze saure Salze wären und die Formel z. B. des Kupfersalzes $Cu + 2C_{19}$ H_8 O_7.

Die procentische Zusammensetzung für die Säure wäre hiernach so:

Kohlenstoff = 64,09
Wasserstoff = 4,08

und für die obenerwähnten Salze fände man Kupferoxyd = 10,0, Kali = 11,69 und Baryt = 17,6, welche aber ebenfalls nicht so gut mit den oben gefundenen Resultate übereinstimmen, als die daraus gesuchte Formel.

Gegen schwächere Säuren und gegen die starken im verdünnten Zustande, verhält sich die Usninsäure indifferent. Salpetersäure wirkt langsam darauf ein, selbst beim Kochen, schneller wirkt rauchende Salpetersäure, welche dieselbe in ein gelbbraunes Harz von eigenthümlichem Geruch verwandelt. Salzsäure

und Chlor wirken nicht merklich auf sie ein. Concentrirte Schwefelsäure löst die Usninsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, die beim Zusatz von Wasser die Säure wiederum in gelblich weifsen Flocken fallen läfst, welche beim Erwärmen sich zusammenziehen und ihre gelbe Farbe wieder annehmen. Sättigt man die Auflösung mit kohlensaurem Baryt, und setzt man darauf Wasser hinzu, so erhält man schwefelsauren Baryt und das oben beschriebene Barytsalz, welches man mit Alkohol ausziehen kann. Beim Erhitzen der Usninsäure in Schwefelsäure wird sie zerstört.

In allen Flechten, in welchen ich Usninsäure fand, wurde sie begleitet, wie schon oben bemerkt ist, von verschieden gefärbten Harzen, die in ihrem Verhalten zum Theil Aehnlichkeit mit den Zersetzungsproducten der Usninsäure hatten. Diese Harze erschienen schon an Farbe verschieden in einer und derselben Flechtenspecies, wenn sie von verschiedenen Unterlagen gesammelt wurden. Bei den von Buchen gesammelten Quantitäten der Usneaarten erschien das mit Alkohol ausgezogene Harz schön smaragdgrün in der Auflösung, bei von Lerchentannen gesammelten olivengrün. Mit den durch ätzendes Ammoniak eingeleiteten Zersetzungsproducten der Usninsäure theilten diese Harze die Eigenschaft, durch Ammoniak in rothe Farbestoffe überzugehen, die aber in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff entfärbt wurden, wodurch sie sich von den vorhergehenden unterschieden. Aetzkali verwandelt sie zuerst in dunkelolivenfarbene Zersetzungsproducte, die später braunroth werden. Hat man diese Harze aus Usninsäure zu gleicher Zeit in Ammoniak gelöst, so erhält man mit der Zeit eine weinrothe Auflösung an der Luft, aus welcher man durch Zusatz von kohlensaurem Kali den aus der Usninsäure entstandenen Farbstoff einigermafsen ausfällen kann, indem dieser damit unlösliche Verbindungen, der aus dem Harze entstandene dagegen lösliche Verbindungen eingeht.

Wendet man, um diese gefärbten Auflösungen aus der Usninsäure zu erzeugen, ein Gemenge von Ammoniak und Alkohol an, so erhält man sie viel langsamer; je nachdem sie mit der Luft in Berührung kommen, nehmen die Flüssigkeiten, namentlich beim Erwärmen, verschiedene Farben an, sie erscheinen oft ganz grün, wie die Lösungen der grünen Harze in Weingeist, aber sie werden sogleich weiter durch die Entstehung der rothen Farbestoffe dunkel gefärbt. Ob in der That diese begleitenden Harze durch Gegenwart anderer Körper aus der Usninsäure entstehen, konnte nicht mit den bisherigen Mitteln entschieden werden.

Ich habe bisher vorzugsweise die chemischen Eigenschaften der Usninsäure untersucht und hier mitgetheilt. In Bezug auf die Physiologie der Flechten sind die oben erwähnten, aus dieser Säure gebildeten Farbestoffe von Interesse, indem sie über die Bedeutung dieser Säure für die verschiedenen Flechtenspecies, die sie enthalten, Aufschlufs zu geben scheinen. Ich halte es für unzweifelhaft, dafs diese Säure sowohl das Material zur Färbung der Fruchtscheiben einerseits, als anderseits die Färbung des Thallus selbst bedinge. Leichter als bei den übrigen Flechten gelang die Nachweisung der Ablagerungsstätte der Usninsäure in den Usneaarten. Bei dieser Flechte ist die Markschicht aus fadenförmigen, farblosen Längszellen besonders dicht, sie hängt durch ästige, stärkere, ebenfalls farblose Zellen, in deren Winkeln die kugelförmigen Keimzellen zerstreut liegen, mit der Rindenschicht zusammen, welche selbst aus sehr feinen, verworrenen Zellen besteht. Bei einem Querschnitt sieht man unter dem Mikroskop die Rindenschicht am äufseren Rande stärker nach innen zu blafs gefärbt, die kugeligen Zellen schliefsen in einer gröfseren farbenlosen Zelle eine zweite kleinere ein, die homogen grün gefärbt erscheint. Die übrigen beiden, vorhingenannten Zellenarten erscheinen farblos. Es wurde nun eine hinreichende Quantität der Markschicht, die von den übrigen Zel-

lenschichten sich leicht trennen läfst, mit Ammoniak und Weingeist ausgezogen, wodurch nur ein gelbes Extract aber keine Usninsäure erhalten wurde. Wurden nun Querschnitte von wiederholt mit Aether behandelten Flechten unter das Mikroskop gebracht, so erschienen die kugelförmigen Zellen mit noch zum gröfsten Theil unveränderter Farbe. Nur eine sehr geringe Zahl war entfärbt. Der Aether, der nun Usninsäure aufgelöst enthält, giebt beim Abdestilliren bis zur Trockne und Behandeln des trocknen Rückstandes mit Alkohol, wodurch die oben genannten Harze aufgelöst, die Usninsäure dagegen abgeschieden wird, nur ein Minimum des grünen Harzes zu erkennen. Behandelt man nun diese Flechten weiter mit Alkohol und Ammoniak, so erscheinen auch die kugeligen Zellen entfärbt, die kleinen eingeschlossenen Zellen sieht man farblos und auf verschiedene Weise zusammengefallen. Die Flüssigkeit dagegen hat nun selbst eine smaragdgrüne Farbe angenommen, und sie enthält dieses grüne Harz vorzugsweise gelöst. Stellt man diese Thatsachen zusammen, so ergiebt sich der Schlufs, dafs die Usninsäure in der Rindenschicht, das grüne Harz dagegen in der Schicht der kugeligen Zellen abgelagert sey. Ganz ähnlich in Beziehung auf die Färbungen der beiden äufseren Zellenschichten, verhielten sich die Harze und die Usninsäure auch bei Behandlung der übrigen Flechten, die die Säure enthalten, mit Aether und dann mit Ammoniak und Weingeist. Dazu standen nun die Farben der Flechten zu einander in der Relation, dafs, sowie die schwefelgelbe Farbe zunahm, auch der Gehalt an Usninsäure, verglichen mit der Masse der Flechte, zunahm, worauf weiter unten aufmerksam gemacht ist. Die Farben der Fruchtscheiben derselben Flechten sind verschieden, braun, rothbraun, schwarz oder carminroth, oder sie sind mit dem Thallus fast gleichgefärbt. Es ist nun oben bei der Untersuchung der Usninsäure gezeigt, wie eben diese Reihe von Farbstoffen durch Oxydation der Usninsäure dargestellt wurde.

Es möchte nun im allgemeinen sehr schwer und für eine sehr grofse Zahl von Flechten unmöglich seyn, eine hinreichende Menge dieser Farbestoffe aus den Fruchtscheiben zu gewinnen, um sie einer chemischen Untersuchung unterwerfen zu können. Dagegen schien es leichter ausführbar, die ausgezeichneten Farben, wie die carminrothen mancher Cladonien, die Usninsäure enthalten, mit dem gleichfarbigen, wie oben erwähnt, durch Behandlung der Usninsäure mit Kali erhaltenen, geschmolzenen Farbestoff, durch Auffindung eigenthümlicher Reactionen zu vergleichen. Zu dem Ende wurden folgende Species einer genaueren Untersuchung unterworfen: Cladonia digitata Fries, in der Umgegend von Lüneburg gesammelt. Cladonia bellidiflora Fries vom Harz, in der Umgegend von Osterode, so wie Cladonia macilenta Fries, eben daher. Sowohl die fruchtbaren als die noch unfruchtbaren Individuen enthalten Usninsäure, und es scheint demnach diese in der That in den Flechten eine Umwandlung in die carminrothen Farbestoffe der Fruchtscheiben zu erleiden. Die Fruchtscheiben erscheinen in der Jugend scharlachroth, werden immer mehr carminroth und endlich braun bis schwarzbraun. Befeuchtet man die carminrothen mit Ammoniak, so färben sie sich augenblicklich dunkelbraun. Uebergiefst man sie mit Ammoniak, so zieht dieses den rothen Farbestoff aus und färbt sich weinroth, Aetzkali nimmt den Farbestoff mit einer ähnlichen Farbe auf. Schwefelwasserstoff verändert diesen Farbestoff nicht merklich in den alkalischen Lösungen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbestoff sogleich mit schön carminrother Farbe und läfst ihn bei Wasserzusatz mit goldgelber Farbe fallen. Diese Reactionen stimmen mit dem ebengenannten carminrothen, aus der Usninsäure erzeugten Farbestoff überein. Untersucht man die Fruchtscheiben unter dem Mikroskope, so findet man die fruchtbaren Schläuche, begleitet von parallelen, verticalen, fadenförmigen Zellen, die an

der Basis blafs, nach den Enden zu tiefer roth, durch einen körnigen Niederschlag gefärbt erscheinen. Die Vergleichung dieses natürlich in den Flechten erzeugten Farbestoffes, so wie die seiner allmäligen Veränderungen in der Natur, mit dem künstlich erzeugten und dessen Umwandlung durch Oxydation bei Gegenwart einer Base, scheinen den oben aufgestellten Schlufs über die Bedeutung der Usninsäure für die Flechten, die sie enthalten, festzustellen, wenn man dabei, wie weiter unten gezeigt werden wird, bemerkt, dafs die gelbe Farbe des Thallus in dem Mafse zunimmt, als die Flechten mehr von dieser Säure enthalten. Wollte man nun einen Versuch machen, die obige Untersuchung der Säure zur Nachweisung der Art und Weise der Verwandlung, so wie der Form in der sie in den Flechten enthalten ist, zu benutzen, wobei man gewifs berücksichtigen mufs, dafs, abgesehen von der Lebensthätigkeit der Gewächse, nicht einmal die mechanische Wirkung der Zellen als völlig unwesentlich betrachtet werden darf, so wäre zunächst die Möglichkeit einer Auflösung der Usninsäure aufzusuchen. Da sie an und für sich an der Luft unverändert bleibt, und sich gegen Wasser wie ein Fett verhält, da ferner die schwächsten Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, sie aus ihren Salzen austreiben, so würde sich hieraus ergeben, dafs sie auf blofs chemischem Wege nicht mit den Basen pflanzensaurer Salze unmittelbar in Verbindung treten könne. Berücksichtigt man aber hierbei, dafs die Flechten das Wasser zunächt mechanisch wie ein Fliefspapier einsaugen, so würde sich zugleich ergeben, dafs das kohlensaure Ammoniak des Regenwassers oder des Bodens, als solches in die Flechten gelangen kann. Da nun, wie oben gezeigt wurde, die Usninsäure aus einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak das Alkali aufnimmt und hiermit eine in Wasser schwer lösliche Verbindung bildet, so sieht man hierin die Möglichkeit einer Auflösung, so wie die der Bildung

der oxydirbaren Salze durch Wechselzersetzung. Die allgemeine Erfahrung, dafs Flechten einer feuchten Atmosphäre besonders bedürfen, scheint hiermit im Einklange zu stehen. Läfst man Ammoniak auf Flechten einwirken, so erhält man überall kräftige Reactionen. Was nun die Form anbetrifft, in der die Usninsäure in den Flechten enthalten ist, so ergab die obige Untersuchung, dafs besonders leicht die löslichen Salze der Usninsäure sich oxydirten, deren Basen sich auf die alkalischen reduciren. Die unlöslichen usninsauren Salze oxydiren sich im trocknen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zwar schwer, aber sie sind, wenn ihre Basis eine Erde ist, weifs. Für diejenigen Flechten, deren Farbe eben schwefelgelb erscheint, oder diese wenigstens erkennen läfst, würde sich demnach ergeben, dafs sie die Usninsäure als solche enthalten, wofür noch der Umstand spricht, dafs die Farben dieser Flechten, so lange sie vegetiren und nicht zu heftigen äufseren Einflüssen ausgesetzt sind, sehr constant gefunden werden.

Für diejenigen Flechten dagegen, die sich oft durch eine silberweifse Farbe auszeichnen, wie z. B. Cladonia rangiferina, scheint es aus demselben Grunde wahrscheinlich, dafs sie Erdsalze der Säure enthalten, womit sich der Umstand, dafs man diese Flechten schon in früher Jugend theilweise in braune Färbungen übergehen sieht, vereinigen läfst. Es ergab sich im übrigen bei diesen Untersuchungen, dafs man die Schlüsse über die Vegetationsproducte nicht weiter ausdehnen dürfe, als auf die vorher untersuchten Species selbst. Sogar die rothen Fruchtscheibenfärbungen bei den verschiedenen Flechten, die Usninsäure enthalten, sind nicht dieselben, es findet sich diese Säure begleitet von anderen, zum Theil auch krystallisirbaren Stoffen, die an den Färbungen mit Theil haben. Nur so viel scheint über die Färbungen der verschiedenen Flechten allgemeiner zu seyn, dafs

die Rindenschichten besonders mit *verschiedenen* Stoffen angefüllt sind, die die dahinter liegende Schicht der grün oder gelbgrün gefärbten kugeligen Zellen modificiren.

Im Verhältnifs der Quantität der Säure zur Masse der Flechten sind besonders die eigentlich schwefelgelben Flechten merkwürdig, als deren Repräsentanten ich untersuchte Parmelia Haematomma Fries. Lich. 154, vom Sandstein in der Umgegend von Göttingen. Sie enthält noch einen zweiten krystallisirbaren Stoff in geringer Menge. Ferner: Biatora lucida Fries. Lich. 279, vom Thonschiefer in der Nähe von Osterode, und vorzugsweise Lecidea geographica Fries. Lich. 326, vom Granit des Brockens.

Zur Darstellung dieser Säure am meisten geeignet fand ich Parmelia sarmentosa Ach. meth. Alectoria sarment. Ach. lich. Evernia sarm. Fries. Diese Flechte war in der Nähe des Oderteiches am Harz gesammelt, ihre Farbe ist gelbgrün, sie enthält eine bedeutende Quantität der Säure und gewinnt oft eine enorme Gröfse, dazu kömmt sie in höheren *Gebirgen* häufig vor.

Vorzugsweise verbreitet ist die Usninsäure in der Gattung Cladonia. In allen Species dieser grofsen Gattung, die ich bisher untersuchte, fand ich dieselbe, wefshalb ich nur diejenigen anführe, die sich zur Darstellung etwa eignen. Es sind sämmtliche Species, die carminrothe Fruchtscheiben tragen, aufserdem besonders Cladonia uncinata Fries. etc.

Als ein Beispiel des Vorkommens der Säure in der Gattung Lecanora führe ich noch an: Lecanora ventosa Fries. Lec. cruenta Ach. Sie ist hier begleitet von einem zweiten krystallisirbaren Körper, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Diesen Flechten wären nun noch diejenigen hinzuzufügen, in welchen die Herren Dr. Rochleder und Heldt die Säure fanden. Es ist gleichfalls bemerkenswerth, dafs sich alle die Flechten, welche von jenen Chemikern zur Darstellung der

Lecanorsäure angewandt wurden, durch einen grauen oder blaugrauen Thallus auszeichnen, so dafs diese Säure im vertheilten Zustande in der Rindenschicht abgelagert, auf eine ähnliche Weise die Farbe der grünen kugeligen, dahinterliegenden Zellenschicht zu modificiren scheint.

Endlich will ich noch einige besondere Versuche angeben die ich mit Flechten angestellt habe:

Beobachtet man die oben schon bemerkte Lecidea geographica, so findet man sie an, für ihre Vegetation besonders günstigen Orten, wie z. B. am Brocken, wo sie oft in weiter Ausdehnung die Granitfelsen bedeckt, von einer rein und intensiv schwefelgelben Farbe. In niederen Gegenden hat sie einen dünneren und zugleich mehr grün erscheinenden Thallus. Abgestorbene Exemplare erkennt man dagegen an einem ausgebleichten, weifslichgrauen Thallus. Wurden ganz lebhaft gelb gefärbte Exemplare, die schon mehrere Jahre aufbewahrt waren, in einem Becherglase aufgehängt, auf dessen Boden sich eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser befand, so sah man die zuvor aufgeweichte Flechte schon nach einigen Tagen mit carminrothen Tröpfchen bedeckt. Nach öfterem Abspühlen und fortgesetzter Behandlung, verloren sie die Usninsäure auf diese Weise, und waren den in der Natur aufgenommenen ausgebleichten durchaus ähnlich.

Beobachtet man die oben genannten Parmelien, die Usninsäure enthalten, so sieht man, dafs sie da ihre Farbe lange unverändert erhalten, wo sie feuchte und schattige Orte finden. Sterben sie ab, so nehmen sie verschiedene olivenfarbene bis braune Färbungen an. Ebenso nehmen ihre Oberflächen braune bis schwarze Farben schon während ihrer Vegetation an, wo sie äufseren Einflüssen, namentlich dem Sonnenbrand, besonders ausgesetzt sind. Wurden einige derselben z. B. Parmelia fraxinea, farinacea, Usnea florida, wiederholt mit Ammoniak be-

feuchtet, oder in einer feuchten Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak aufgehängt, so gingen sie sehr schnell in braun bis schwarz gefärbte über, wenn sie wiederholt scharf getrocknet wurden.

Setzt man verschiedene Cladonien einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak aus, und hält man die Flechten stets feucht, so nehmen die rothen Fruchtscheiben bald eine braune Farbe an, die Farben des Thallus bleichen aus.

Einige fernere Untersuchungen, die sich auf die Vergleichung der unorganischen Bestandtheile der Flechten beziehen, werde ich in der Folge mittheilen. Eine genauere Kenntnifs der Vegetationsproducte der Flechten setzt zunächst noch die Untersuchungen möglichst vieler verschiedener Arten voraus.

Ich werde mich in Verbindung mit meinem Freund Schnedermann noch längere Zeit damit beschäftigen. Vorläufige Untersuchungen einer ziemlich grofsen Anzahl Flechten führten uns bereits auf die Entdeckung noch anderer zum Theil krystallisirbarer Stoffe. Es scheint uns, dafs, wo der Thallus im trocknen Zustande weifsgrau oder blaugrau erscheint, überall farblose, in vertheiltem Zustande weifse Körper in der Rindenschicht abgelagert sind, die sich wie schwache Säuren verhalten, und sämmtlich in der Beziehung zu kohlensaurem Ammoniak stehen, dafs sie dieses aufnehmen und dadurch Salze bilden, die mit ihren Oxydationsproducten die verschiedenen Farben des Thallus und der Fruchtscheiben der Flechten bedingen.

Neue Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Werthes der Pottasche und Soda, der Säuren und des Braunsteins;

von Dr. *R. Fresenius* und Dr. *H. Will.*

(Fortsetzung von Bd. XLVII. S. 87.)

II. Prüfung der Säuren auf ihren Handelswerth. Acidimetrie.

Fast alle Säuren, welche als Handelsartikel Bedeutung haben, sind Gemische von reiner Säure mit Wasser in wandelbaren Verhältnissen. Ihr Werth wechselt bei im Uebrigen gleichbleibenden Umständen mit der Concentration, er ist proportional ihrem Gehalte an wasserfreier Säure. Will man demnach den Werth einer Säure genau bestimmen, so mufs ihr Gehalt an wasserfreier Säure nothwendig ermittelt werden.

Die Lösung dieser Aufgabe ist dem Chemiker in den meisten Fällen ein Leichtes; er fällt die Schwefelsäure mit einem Barytsalz, die Salzsäure mit salpetersaurem Silber u. s. w. und berechnet aus dem Gewicht der erhaltenen Niederschläge den Gehalt der geprüften Säure mit fast absoluter Genauigkeit. Abgesehen davon, dafs auf ähnlichem Wege nicht alle Säuren mit gleicher Sicherheit geprüft werden können, wie z. B. die Salpetersäure und Essigsäure, sind die Methoden nicht anwendbar im Handel, sie genügen dem Fabricanten und Gewerbtreibenden nicht, indem sie einerseits zu umständlich und zeitraubend sind, andererseits zu viele Geschicklichkeit in chemischen Arbeiten erfordern.

Man hat daher auf andere Mittel gesonnen, die Prüfungen auf leichte Weise möglich zu machen. Die Methoden, welche hierzu in Vorschlag gekommen sind, gründen sich theils auf physikalische, theils auf chemische Eigenschaften der Säuren; sie lassen, wenn gleich sie in vielen Fällen höchst brauchbar

sind, in andern, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate, als in Betracht allgemeiner Anwendbarkeit, Vieles zu wünschen übrig. Die Gesammtheit dieser Methoden begreift man unter dem Namen *Acidimetrie* oder *Acetometrie*, insoferne sie sich nur auf die Prüfung des Essigs beziehen.

Am häufigsten wird zur Gehaltbestimmung der Säuren die Ermittlung des specifischen Gewichtes angewendet, indem dieses sich proportional mit der Concentration derselben ändert. Ist dasselbe einmal für die verschiedenen Concentrationsgrade der Säuren ermittelt, so hat man in der Folge nur die aufgestellte Tabelle zur Hand zu nehmen, um aus dem gefundenen spec. Gewicht den Procentgehalt an wasserfreier Säure zu ersehen.

So einfach wie ihr Princip, ist auch die Ausführung dieser Methode. Man braucht den Araeometer nur in die Flüssigkeit zu hängen und abzulesen, so hat man das Resultat. Araeometer sind daher gegenwärtig in der Hand aller Fabricanten, jeder Kaufmann bedient sich derselben zur Prüfung seiner Waare. Wenn gleich nun diese Resultate keine grofse Genauigkeit gewähren, indem die im Handel vorkommenden Säuren meistens nicht blofs Gemische von Wasser mit reiner Säure sind, sondern auch Salze und andere Materien enthalten, welche das spec. Gewicht verändern, indem ferner die Resultate von der Temperatur und ganz besonders von der Güte der Instrumente abhängig sind, so genügen sie doch in der Regel den Ansprüchen des Handels, wenn es sich um Prüfung concentrirter Säuren handelt. Bei diesen üben nämlich begreiflicherweise die aus den genannten Fehlerquellen hervorgehenden Unrichtigkeiten einen weit geringeren Einflufs auf das Resultat aus, als bei verdünnten Säuren. Die Araeometer geben also bei concentrirten Säuren genaue oder annähernde, bei verdünnten aber, oder solchen, welche eine ziemliche Menge von Salzen enthalten, ungenügende Resultate. Zur Prüfung derjenigen verdünnten Säuren, welche, wie der Essig, der Citronensaft u. s. w., gleichzeitig gröfsere

Mengen von fremdartigen organischen Materien gelöst enthalten, sind dieselben völlig unbrauchbar.

Zur Abhülfe dieses Mangels sind verschiedene rein chemische Prüfungsmethoden in Vorschlag gekommen, welche sämmtlich darauf beruhen, dafs die Säure mit einem Alkali gesättigt und die verbrauchte Menge des letzteren bestimmt wird. In der Art ihrer Ausführung weichen sie nach verschiedenen Richtungen von einander ab.

Entweder nämlich bereitet man sich eine nach Art der Gay-Lussac'schen Probesäure titrirte Auflösung eines Alkalis (Kalk, Ammoniak, kohlensaures Natron) und bestimmt die verbrauchte Menge wie bei jener durch das Maafs, oder man wägt eine bestimmte Menge eines in Wasser unlöslichen Sättigungsmittels (gewöhnlich reinen Kalkspath) ab, bringt die Säure damit in Berührung, bis sie neutralisirt ist, und bestimmt alsdann aus der Gewichtsabnahme des Kalkspaths die Menge des verbrauchten kohlensauren Kalks, aus welcher sich der Gehalt der Säure alsdann durch einfache Rechnung finden läfst. — Die erstere Verfahrungsweise hat mit den alkalimetrischen Methoden Descroizille's, Gay-Lussac's u. s. w. die meisten der bei diesen angeführten Unvollkommenheiten gemein; ihre Resultate verändern sich mit der Temperatur, bei welcher die Probe vorgenommen wird, indem sich sowohl das Volum der Säuren als das der Probeflüssigkeit mit derselben vergröfsert oder verringert; sie werden schwankend, weil es schwierig ist, den Sättigungspunkt stets mit gleicher Sicherheit zu treffen; sie werden unrichtig, wenn die alkalische Probeflüssigkeit nicht mit gröfster Sorgfalt bereitet oder die Mefsinstrumente nicht völlig genau sind. — Die andere Prüfungsweise hat den Uebelstand, dafs sich schwache Säuren auch bei langer Digestion mit Kalkspath, sogar beim Erwärmen, nicht ganz vollständig sättigen, sowie dafs der Kalkspath nicht allein von der abzustumpfenden Säure: sondern auch von der frei werdenden Kohlensäure aufgelöst wird, zwei

Fehler, die genaue Resultate unmöglich machen und die noch weit mehr in's Auge fallen würden, wenn nicht einer den andern einigermafsen compensirte.

Die Methode, welche wir zur Gehaltprüfung der Säuren in Vorschlag bringen, hat eine von denen der bisherigen Methoden völlig verschiedene Grundlage. Sie beruht auf der Bestimmung der Kohlensäure, welche durch eine gewogene Menge der zu prüfenden Säure ausgetrieben wird; sie läfst sich zur Bestimmung aller Säuren anwenden, welche kohlensaures Natron vollständig zerlegen, gleichgültig ob dieselben Salze oder organische Materien aufgelöst enthalten oder nicht; ihre Ausführung ist wo möglich noch einfacher, als die unseres alkalimetrischen Verfahrens; ihre Genauigkeit werden wir durch Zahlenresultate belegen. — *Einen* Uebelstand hat sie jedoch mit den übrigen acidimetrischen Methoden gemein, nämlich den, dafs sie ebenso wie diese freie Schwefelsäure, wenn sie im Essig enthalten ist, als Essigsäure, — Salzsäure, welche in der Salpetersäure enthalten ist, als Salpetersäure u. s. w. finden läfst. Dafs also, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, nach dieser Seite hin Fehler zu machen, auch bei Anwendung unserer Methode die gewöhnlichen qualitativen Prüfungen auf die Reinheit der Säuren vorausgehen müssen, versteht sich von selbst.

Zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung bedient man sich des nämlichen Apparates, welchen wir zur Alkalimetrie gebrauchen. Man wählt für A ein Kölbchen, welches wenigstens 6 Loth Wasser fafst und eine möglichst weite, aber dabei vollkommen runde Mündung hat. Aufser diesem Apparate hat man noch ein kleines Glasröhrchen und doppelt kohlensaures Natron nöthig.

Das Glasröhrchen mufs leicht in den Hals des Kölbchens A eingeschoben, seiner Länge nach horizontal auf den Boden desselben gelegt werden können, seinem Inhalte nach fasse es 4—5 Gramm doppelt kohlensauren Natrons. — Was das Letztere

anbetrifft, so ist es nicht nothwendig, dafs es absolut rein, d. h. von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium völlig frei sey, ebenso ist es gleichgültig, ob es trocken oder feucht ist. Eine Bedingung aber ist wesentlich, nämlich die, dafs es vollkommen doppeltkohlensauer sey, dafs es also kein einfach oder anderthalbfachkohlensaures Natron enthalte; von ihrer Erfüllung hängt die Richtigkeit des Resultats, das Gelingen der Prüfungen ab. — Ehe man daher ein doppeltkohlensaures Natron zu einer Versuchsreihe bestimmt, mufs es zuvor einer sorgfältigen Prüfung unterworfen werden.

Zu pharmaceutischem Gebrauche prüft man das doppeltkohlensaure Natron, indem man seiner Lösung eine Solution von Quecksilbersublimat zusetzt; entsteht beim Zusammenkommen beider im Anfange nur eine weifse Trübung, so erklärt man es für rein. Diese Prüfungsweise ist keineswegs sehr genau, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man zu doppeltkohlensaurem Natron etwas einfach kohlensaures setzt und dann mit Sublimat prüft. Ist die zugesetzte Menge des einfach kohlensauren Alkalis nicht ziemlich erheblich gewesen, so erhält man von Anfang immer nur eine weifse Trübung. Auf diese Reaction kann man sich demnach nicht verlassen, sondern man mufs eine andere Prüfungsweise wählen, wenn man seiner Sache gewifs sein will. Da diese aber ein wenig mehr Zeit in Anspruch nimmt, so dafs öftere Wiederholung derselben möglichst vermieden werden mufs, so ist es sehr zu empfehlen das käufliche doppeltkohlensaure Natron *) zuvor einer Reinigung zu unterwerfen. Man verwandelt zu dem Behufe $^1/_2$ Pfund bis ein

*) Statt des Natronsalzes kann eben so gut doppelt kohlensaures Kali genommen werden; das erstere verdient jedoch nicht nur seiner gröfseren Billigkeit wegen, sondern auch defswegen vorgezogen zu werden, weil es im Vergleich mit dem Kalisalz eine gröfsere Quantität Kohlensäure entwickelt.

Pfund desselben in ein gleichförmiges Pulver, prüft es vor Allem nach der obigen Methode mit Sublimatlösung, übergiefst es, falls man es probehaltig gefunden hat, in einem Glase mit der gleichen Menge kalten Regenwassers, läfst es unter wiederholtem Umrühren 24 Stunden stehen, bringt das Salz sodann auf einen Trichter, in den man ein wenig Baumwolle gesteckt hat, läfst die Lauge abtropfen und wäscht noch einige Mal mit kleinen Quantitäten kalten Regenwassers nach. — So behandeltes doppeltkohlensaures Natron ist in der Regel rein und zu den acidimetrischen Versuchen geeignet.

Man trocknet es zwischen Fliefspapier an der Luft, ohne Anwendung von Wärme, und hebt es in einem verschlossenen Glase auf. — Will man sich nunmehr, was immer das sicherste ist, von seiner Reinheit durch einen directen Versuch überzeugen, so wägt man, ohne es vorher auf irgend einen Zustand bestimmter Trockenheit gebracht zu haben, zwei gleiche Theile (etwa 4 Gramm jedesmal) ab, bestimmt im einen Theil nach der bei der Alkalimetrie angegebenen Methode die Kohlensäure, den andern bringt man in ein Schälchen oder in einen kleinen Tiegel von Platin oder Porcellan, erhitzt über einer Spirituslampe allmählig bis zum Glühen, wägt, nimmt das Salz heraus, bestimmt das Gewicht des leeren Schälchens und findet so das Gewicht des Rückstandes. Verhält sich die Menge desselben zu der der gefundenen Kohlensäure, wie 666 : 550, oder weicht das gefundene Verhältnifs wenig von dem angegebenen ab, so ist das Salz zum vorliegenden Zwecke geeignet, im andern Falle mufs es verworfen werden. — Prüft man auf gleiche Weise doppeltkohlensaures Kali, so ist das zu findende relative Verhältnifs des Rückstands zur entwichenen Kohlensäure, wie 865 : 550.

Das Verfahren selbst besteht in Folgendem. Man wägt in

dem Kölbchen A eine bestimmte Menge Säure ab*), setzt, im Falle man mit concentrirten Säuren zu thun hat, je nach dem Grade der Concentration die 4 bis 8fache Menge oder im Allgemeinen so viel Wasser hinzu, dafs die gesammte Flüssigkeit $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Inhalts von A einnimmt, füllt alsdann das Glasröhrchen bis beinahe zum Rand in der Art mit doppeltkohlensaurem Natron, dafs man dasselbe mit einem kleinen Holze fest eindrückt, bindet um das Röhrchen nahe an seinem offenen Ende einen Seidenfaden, läfst es an diesem in das die zu untersuchende verdünnte Säure enthaltende Kölbchen A hinab, so dafs es darin aufrecht hängend schwebt und verschliefst alsdann das Kölbchen mit seinem Korke, so dafs der Seidenfaden eingeklemmt wird. Der Apparat ist im Uebrigen gerade wie früher beschrieben, mit Schwefelsäure gefüllt und zugerüstet. — Derselbe wird jetzt (ist durch das Vermischen einer concentrirten Säure mit Wasser die Flüssigkeit warm geworden, so mufs man sie zuvor vollständig erkalten lassen) auf der Wage in's Gleichgewicht gebracht. Man lüpft alsdann den Stopfen des Kölbchens A, läfst das Röhrchen sammt dem Seidenfaden in die Säure fallen und dreht nunmehr den Kork fest ein.

Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt alsobald, sie dauert, ohne dafs man irgend etwas an dem Apparat zu machen braucht, ununterbrochen und gleichmäfsig fort bis die Säure vollständig neutralisirt ist. Durch von Zeit zu Zeit wiederholtes Umschütteln läfst sie sich beschleunigen. Ist sie völlig beendigt, kommen also beim Umschütteln keine Gasblasen mehr, was

*) Um eine Flüssigkeit auf leichte Weise vollkommen genau zu wägen, giefst man, indem man die Schale, auf welcher das Gefäfs steht, mit dem Finger niederdrückt, so lange zuletzt tropfenweise zu, bis die Schale eben sinkt, und entfernt alsdann den Ueberschufs, indem man ein dünnes Glasstäbchen eintaucht, den daran hängen gebliebenen Tropfen entfernt und diefs wiederholt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

selbst bei sehr schwachen Essigen nie länger als eine Stunde dauert, so stellt man das Kölbchen A bis an den Hals in ein Glas oder einen kleinen Topf mit Wasser, welches so heifs ist, dafs man den Finger eben noch, aber kaum, hinein halten kann, läfst es unter öfterem Umschütteln darin, bis die neuerdings eingetretene Gasentwickelung vollständig aufgehört hat, lüpft alsdann das Wachsstöpfchen auf der Röhre a (sonst würde beim Herausnehmen die Schwefelsäure zurücksteigen), nimmt den Apparat aus dem warmen Wasser, trocknet ihn ab und saugt unmittelbar darauf so lange ganz langsam Luft hindurch, bis man bei fortgesetztem Durchsaugen keine Kohlensäure mehr schmeckt.

Der Apparat wird nach dem Erkalten und nachdem er ganz sorgfältig abgetrocknet worden, wiederum auf die Wage gestellt, die Tara auf die andere Schale gebracht und die entwichene Kohlensäure durch Gewichte ersetzt. Aus dem Gewicht der Kohlensäure findet man die Menge wasserfreier Säure, welche in der verwendeten Quantität wasserhaltiger enthalten war, leicht durch Rechnung, insofern sich ersteres zur Menge der wasserfreien Säure verhält, wie 2 At. Kohlensäure zu 1 At. der gesuchten wasserfreien Säure. Um übrigens jede Rechnung überflüssig zu machen, haben wir in dem erwähnten Werkchen*) die Mengen angeführt, die von den verschiedenen Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Citronensäure, Weinsäure und Essigsäure) genommen werden müssen, damit aus dem Gewicht der Kohlensäure der Procentgehalt der geprüften Säure sich unmittelbar ergiebt.

Dem doppeltkohlensauren Natron kann einfach kohlensaures

---

*) Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs, so wie des Braunsteins, auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth; lediglich nach eigenen Versuchen bearbeitet von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. — Heidelberg bei C. F. Winter. 1843.

nicht substituirt werden, weil sich bei Anwesenheit des letzteren bei der Operation selbst doppeltkohlensaures Salz bilden würde, in Folge welches Umstandes man viel zu wenig Kohlensäure fände, indem die Lösung des doppeltkohlensauren Natrons sogar bei längerem Kochen der Flüssigkeit ihr zweites Atom Kohlensäure nicht vollständig abgiebt. Abgesehen davon, gewährt das doppeltkohlensaure Natron auch noch den wesentlichen Vortheil, dafs man für ein Aequivalent Säure immer zwei Aequivalente Kohlensäure erhält, dafs also der Gewichtsunterschied des Apparates vor und nach der Operation gerade noch einmal so grofs wird, als wenn man einfach kohlensaures Natron angewendet hätte, ein Umstand, der zur Genauigkeit der Resultate wesentlich beiträgt, indem alle aus dem Wägen hervorgehenden Fehler halbirt werden.

Die Annehmlichkeit bei dieser Operation ist, dafs sie sich, einmal eingeleitet, von selbst beendigt, ohne dafs man nöthig hat, ihr weitere Aufmerksamkeit zu schenken. Ein Zurücksteigen der Schwefelsäure ist unmöglich, weil sich der Inhalt des Kölbchens A bei Anwendung von verdünnten Säuren nicht erwärmt, sondern im Gegentheil kälter wird.

Das Erwärmen nach beendigter Operation ist unerläfslich, will man nicht jedesmal 25 bis 30 Milligramme Kohlensäure zu wenig erhalten*).

Davon, dafs aus der Flüssigkeit in A durch das Erwärmen und die hindurchgesaugte Luft so gut wie alle Kohlensäure ausgetrieben wird, überzeugt man sich leicht, wenn man einen Apparat nach einmaligem Erwärmen und Durchsaugen genau

*) 6,377 Grm. verdünnter Schwefelsäure gaben ohne Erwärmen 1,540, mit Erwärmen 1,570 Kohlensäure. 6,377 Grm. derselben Säure gaben bei einem zweiten Versuche ohne Erwärmen 1,56, mit Erwärmen 1,58 Kohlensäure. Dieses Verhältnifs blieb bei wiederholten Versuchen immer ungefähr dasselbe.

tarirt, alsdann wiederum erwärmt und nochmals, und zwar anhaltend, durchsaugt. Man wird finden, dafs sein Gewicht nicht mehr oder höchstens um ein unerhebliches (nach unseren Erfahrungen in der Gränze von 1 bis 10 Milligrammen) abnimmt. Durch diese Thatsache wird gleichzeitig der Beweis geliefert, dafs aus einer Lösung von doppeltkohlensaurem Alkali, als welche die nach der Operation im Kölbchen bleibende Flüssigkeit zu betrachten ist, durch die genannten Operationen keine in Betracht kommende Menge von Kohlensäure hinweggeführt wird. — Das Durchsaugen mufs jedoch ganz langsam geschehen, denn bei stürmischem Durchstreichen der Luft würden Tröpfchen der doppeltkohlensaures Alkali enthaltenden Flüssigkeit in die Schwefelsäure hinübergerissen, woselbst sie ihre Kohlensäure verlören und somit natürlicherweise einen gröfseren Gewichtsverlust des Apparates veranlafsten.

Eine Sache, auf die wir kaum glauben aufmerksam machen zu müssen, ist die, dafs man immer eine zur Sättigung der Säure mehr als hinlängliche Menge doppeltkohlensauren Alkalis anwenden mufs, dafs man also erhaltene Resultate nicht eher als richtig betrachten darf, bis man sich nach beendigter Operation durch ein in das Kölbchen A geworfenes Streifchen Lackmuspapier überzeugt hat, dafs die Flüssigkeit in demselben nicht mehr sauer reagirt. Diese Prüfung wird überflüssig, wenn sich in dem Glasröhrchen noch ungelöstes doppeltkohlensaures Natron befindet, wie dies in der Regel der Fall ist. Wenn gleich es nun schwierig ist, allgemein gültige Regeln zu geben, wieviel Säure man abwägen solle, damit das doppeltkohlensaure Natron im Röhrchen mehr als hinreichend sey, so ist doch Nichts leichter, als dieses Verhältnifs nach einer ganz oberflächlichen vorläufigen Beurtheilung des Concentrationsgrades der Säure zu treffen, indem ja ein Ueberschufs von doppeltkohlensaurem Natron in [illegible] Weise nachtheilig ist. Sollte man finden, dafs das nach [illegible] des Versuchs in A geworfene Lackmus-



papier noch geröthet wird, so müfste man ein zweites Röhrchen mit doppeltkohlensaurem Natron füllen, dasselbe für sich auf derselben Wagschale tariren, auf der man den Apparat zuvor gewogen hat, die Tara des Röhrchens mit der ursprünglichen des Apparates vereinigen, das Röhrchen aber geradezu in das Kölbchen A fallen lassen. Alles Uebrige bliebe sich gleich.

Um die Genauigkeit zu prüfen, mit welcher man auf unsere Weise den Gehalt mehr oder weniger verdünnter Säuren finden kann, bereiteten wir eine stark verdünnte Salzsäure und eine weniger verdünnte Schwefelsäure und bestimmten ihren Gehalt auf die gewöhnliche Weise mit Silber- und Barytlösung. Der Gehalt der Salzsäure betrug nach dieser Prüfung 3,45 pCt. wasserfreier Säure, der der Schwefelsäure 22,76 pCt.

Nach unserer acidimetrischen Prüfungsweise erhielten wir folgende Zahlen:

1. 26,65 Grm. der erwähnten Salzsäure gaben 0,69 Kohlensäure.

2. 15 Grm. derselben Säure gaben 0,615 Kohlensäure.

3. 24,81 Grm. » » » 0,977 »

4. 15 Grm. » » » 0,612 »

Aus diesen Versuchen ergiebt sich folgender Procentgehalt der Säure:

aus dem Chlorsilber gefunden	aus der Kohlensäure gefunden I.	II.	III.	IV.
3,45	3,45	3,39	3,26	3,37

Es gaben ferner:

1. 5,466 verdünnte Schwefelsäure 1,345 Kohlensäure.

2. 6,377 derselben Säure gaben . 1,565 »

3. 6,377 » » » . 1,570 »

In Procenten:

aus dem schwefelsauren Baryt gefunden	aus der Kohlensäure gefunden I.	II.	III.
22,76	22,42	22,36	22,43

Vor Allem wichtig erschien es endlich noch, die Anwendbarkeit unserer Methode zur Prüfung verdünnter organischer Säuren aufser allen Zweifel zu setzen, insoferne bei diesen die früheren Methoden ihrem Zwecke am wenigsten entsprechen. Wir wählten zu den Versuchen käuflichen reinen Essig.

1. 69,54 Grm. Essig gaben 1,317 Grm. Kohlensäure.

2. 40,00 » » » 0,755 » »

Der Procentgehalt des Essigs an wasserfreier Essigsäure war demnach:

nach I.	nach II.
2,19	2,18
oder an Essigsäurehydrat	
2,57	2,56

Die Richtigkeit des Gefundenen ergiebt sich aus der Uebereinstimmung der Resultate der mit ganz ungleichen Mengen von Essig angestellten Versuche.

Wenngleich sich nun gegen die Constanz und Genauigkeit der angeführten Resultate Nichts einwenden läfst, so kann doch nicht in Abrede gestellt werden, dafs die Bestimmung der Kohlensäure bei unserer acidimetrischen Methode an Genauigkeit jener der alkalimetrischen nachsteht, insofern bei ersterer die Menge des zugesetzten Wassers, die Concentration der sich bildenden Salzlösung, die Dauer des Durchsaugens immer einen gewissen, wenn auch in enge Gränzen eingeschlossenen Einflufs auf die zu erhaltende Menge von Kohlensäure ausübt, während die alkalimetrische Kohlensäure-Bestimmung von jeder Fehlerquelle frei ist. Dieser Uebelstand wird aber dadurch auf eine günstige Weise compensirt, dafs man erstlich, wie schon erwähnt, für je ein Aequivalent der betreffenden Säure, zwei Aequivalente Kohlensäure wägt, und dafs ferner bei verdünnten Säuren, vermöge der Einrichtung unseres Apparates, eine so grofse Menge derselben genommen werden kann, dafs die aus den genannten Umständen hervorgehenden Unsicherheiten auf

die Ergebnisse fast ohne Einflufs sind, indem sie z. B. bei Essigen höchstens Veränderungen in der zweiten Decimale veranlassen.

III. Prüfung des Braunsteins auf seinen Handelswerth.

Unter Braunstein versteht man im engsten Sinne des Wortes den Pyrolusit der Mineralogen, im weiteren, gewöhnlicheren Sinne begreift man darunter Gemenge von Pyrolusit mit den anderen natürlichen Oxyden des Mangans, sowie den beibrechenden Gangarten, wie solche auf den Gruben gewonnen und in den Handel gebracht werden.

Der Braunstein findet in der chemischen Industrie eine ausgedehnte und mannigfaltige Anwendung. Man gebraucht ihn erstens zur Darstellung amethystfarbener Glasflüsse, zum Malen auf Porzellan und Steingut, zur Töpferglasur u. s. w., eine zweite ungleich wichtigere Anwendung aber findet er zur Darstellung des Sauerstoffs und Chlors im Grofsen. — In Betracht der ersteren Anwendungen wirkt er als *Manganerz*, in Betracht der letztgenannten lediglich als *Sauerstoffquelle*. Sein Werth ist demnach in jener Beziehung proportional seinem Gehalte an Mangan, in dieser der Menge verwendbaren Sauerstoffs, welche er enthält. — Der Werth des Mangans an sich ist zu gering, der Verbrauch des Braunsteins bei denjenigen Zweigen der Fabrication, bei welchen sein Gehalt an Manganerz in Betracht kommt, zu unbedeutend, als dafs es sich der Mühe lohnte, für diese seine Anwendung eine besondere chemische Prüfungsmethode zu ermitteln, besonders da das äufsere Ansehen, sowie rein mineralogische Kennzeichen darüber schon genügende Auskunft geben. Ganz anders aber verhält es sich, wenn man den Braunstein als Material zur Chlorbereitung benutzen will, indem sein Werth in dieser Beziehung ein höchst ungleicher und veränderlicher, und bei dem ungeheuren Verbrauche die Kenntnifs dieses Werthes von äufserster Wichtigkeit für Handel und In-

dustrie ist. Diese Kenntnifs kann man sich einzig und allein auf chemischem Wege verschaffen; das Ansehen, der Strich u. s. w. geben höchst unzulängliche Resultate, besonders da der Braunstein im Handel meistens gemahlen oder in minder deutlich krystallisirten Stücken vorkommt.

Um aus dem Braunstein Chlor zu entwickeln, wird er entweder mit Salzsäure oder, was dasselbe ist, mit Kochsalz und wasserhaltiger Schwefelsäure erwärmt. Bei dieser Behandlung erhält man als Resultate Chlor und Manganchlorür oder schwefelsaures Manganoxydul.

Wenn man Manganoxydul, die niedrigste Oxydationsstufe des Mangans, mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, so erhält man weder Chlor noch Sauerstoffgas, das Manganoxydul verbindet sich geradezu mit den Säuren zu salzsaurem oder schwefelsaurem Manganoxydul. Soll Chlor erhalten werden, so mufs demnach mehr Sauerstoff vorhanden seyn, als dem Manganoxydul entspricht. Dieser Mehrgehalt an Sauerstoff ist es, der bei dem Behandeln des Braunsteins mit Schwefelsäure als Sauerstoffgas frei wird, der beim Zusammenkommen mit Salzsäure ein seinem Aequivalent entsprechendes Quantum Chlor in Freiheit setzt, und den man defshalb den *verwendbaren* Sauerstoff des Braunsteins nennt. — Diesen verwendbaren Sauerstoff will der Chlorfabrikant allein kaufen, die Menge desselben bestimmt ihm den Werth des Braunsteins.

Aufser diesem einen Puncte kommt jedoch auch noch ein zweiter in Betracht.

Wenn man von zwei gleichen Theilen reinen Pyrolusits den einen mit seinem gleichen Gewichte Eisenoxyd, Thonerde oder Kalk mengt, den andern aber mit einer gleichen Menge von Schwerspath oder anderen Stoffen, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden, so ist es einleuchtend, dafs man bei der Prüfung den Braunstein gleichwerthig findet in Bezug auf die Menge des verwendbaren Sauerstoffes. Vergleicht man aber die

Quantitäten von Salzsäure, welche erforderlich sind, um diesen Sauerstoff zur Wirkung zu bringen, um ein ihrer Menge entsprechendes Quantum Chlor zu entwickeln, so findet man, dafs dieselben höchst ungleich sind, dafs man bei dem Gemenge mit Schwerspath weit weniger brauchte, als bei dem mit Eisenoxyd, Thonerde und Kalk, indem ja bei letzterem ein grofser Theil der Säure sich mit den genannten Oxyden verband, ohne eine weitere Wirkung auszuüben und demnach unnütz vergeudet wurde.

Der Werth des Braunsteins ist also auch abhängig von der Quantität Säure, welche er zur Zersetzung bedarf.

Dieser letztere Anhaltspunkt zur Werthbestimmung des Braunsteins ist dem früher besprochenen erst in neuerer Zeit hinzugefügt worden; er kommt jenem an Bedeutung nicht gleich, indem die Salzsäure bei der Fabrikation der Soda in so ungeheuren Massen gewonnen wird, dafs man sie früher unbenutzt entweichen liefs und dafs jetzt ihr Werth an den Orten ihrer Gewinnung, woselbst in der Regel der gröfste Theil sogleich zur Chlorbereitung verwendet wird, auf ein Minimum herabgesunken ist. Abgesehen davon, gestatten schon qualitative Reactionsversuche (Prüfungen auf Kalk, Thonerde, Eisen), sowie das Ansehen und mineralogische Kennzeichen ein gewisses Urtheil über diesen Punct.

Wir handeln im Folgenden zuerst von der Prüfung des Braunsteins auf verwendbaren Sauerstoff, und gehen sodann zu der Methode über, durch welche man das Quantum der zur vollständigen Zersetzung des Braunsteins erforderlichen Säure bestimmen kann.

Die vielen Methoden, welche bereits zu dem fraglichen Zwecke in Vorschlag gekommen sind, lassen sich sämmtlich unter drei Rubricen betrachten. Die einen stützen sich auf die Menge von Chlor, welche aus dem Braunstein durch Salzsäure entwickelt wird; die andern auf die Menge von Kohlensäure,

welche beim Zusammenbringen von Braunstein mit Oxalsäure oder mit Oxalsäure und Schwefelsäure entweicht; die dritten auf die Bestimmung des Sauerstoffs, der beim Glühen ausgetrieben wird.

Die unter die erste Rubrik gehörigen gaben bisher die schärfsten Resultate und sind am häufigsten in Anwendung. Sie unterscheiden sich von einander durch die Verfahrungsweisen, nach welchen die Quantität des frei gewordenen Chlors bestimmt wird. Turner, Otto und Levol bedienen sich hierzu der Eisenoxydulsalze, Duflos bestimmt die Menge Schwefelsäure, welche durch Chlor in einer schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit gebildet wird, Zenneck bestimmt das Chlor dem Volum nach oder mifst die Menge des Stickgases, welche das in Ammoniakflüssigkeit geleitete Chlor entbindet, Gay-Lussac endlich leitet das entwickelte Chlor in Kalkmilch und bestimmt die Menge des gebildeten unterchlorigsauren Kalk durch ein chlorometrisches Verfahren mittelst einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, mittelst Ferrocyankalium oder salpetersaurem Quecksilberoxydul. Ohne auf eine kritische Beleuchtung dieser Methoden einzugehen, bemerken wir, dafs die von Otto, sowie die Gay-Lussac'schen am häufigsten im Gebrauch sind.

Unsere Methode gehört unter die der zweiten Rubrik; wir bestimmen mit Berthier und Thomson die Kohlensäure, welche aus Oxalsäure entwickelt wird.

Berthier kocht eine gewogene Menge gepulverten Braunsteins mit der fünffachen Quantität Kleesäure, leitet die entweichende Kohlensäure in Barytwasser und berechnet aus dem gefällten kohlensauren Baryt die Menge des verwendbaren Sauerstoffs. Diese Methode liefert zwar gute Resultate, ist jedoch für die Technik weniger geeignet, da sie nicht nur einen ziemlichen Aufwand an Zeit, sondern auch eine ziemliche Geschicklichkeit in analytischen Arbeiten erfordert.

Thomson bringt den gewogenen feingepulverten Braunstein in eine tarirte enghalsige Flasche, fügt gewogene Mengen von Wasser und Oxalsäure, und zuletzt eine gleichfalls ihrem Gewichte nach bestimmte Menge concentrirter Schwefelsäure hinzu. Nach vollständiger Entwicklung der Kohlensäure (nach vierundzwanzig Stunden) wägt man die Flasche. Das was sie weniger wiegt als die gesammten Gewichte der leeren Flasche, des Wassers, der Oxalsäure, des Braunsteins und des Schwefelsäure, ist die entwichene Kohlensäure, aus welcher man den Gehalt des Braunsteins auf eine leichte Art finden kann. — Diese Methode macht erstlich viele Wägungen nothwendig und kann aufserdem unmöglich hinlänglich genaue Resultate liefern, indem mit der Kohlensäure eine nicht unerhebliche Menge Wassers entweicht.

Um den Vorgang bei den letztgenannten Methoden zu verstehen, mufs man sich erinnern, dafs die Zusammensetzung der Kleesäure die folgende ist:

2 Aequivalente Kohlenstoff,
3 Aequivalente Sauerstoff.

Das Mangansuperoxyd kann man sich zusammengesetzt denken als aus

1 Aequivalent Manganoxydul und
1 Aequivalent Sauerstoff.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure auf das Mangansuperoxyd entsteht schwefelsaures Manganoxydul, indem 1 Aequivalent Sauerstoff abgeschieden wird. Dieser abgeschiedene Sauerstoff tritt zu den 3 Aequivalenten Sauerstoff der Kleesäure und verwandelt sie in Kohlensäure, denn 2 Aeq. Kohlenstoff und $3 + 1 = 4$ Aeq. Sauerstoff sind gleich 2 Aeq. Kohlensäure.

Der Gedanke, diese Zersetzung zur Prüfung des Braunsteins zu benutzen, war ein höchst scharfsinniger, und wenn die aus demselben hervorgegangenen Methoden ihrem Zwecke nicht

völlig entsprachen, so lag die Schuld nicht an dem Principe, sondern einzig und allein an der Art der Ausführung.

Nachdem wir dieses mit Sicherheit erkannt und unsern, bei der Alkalimetrie beschriebenen und unter Figur 2 abgebildeten Apparat construirt hatten, lag es nahe, das genannte Princip in einer solchen Weise anzuwenden, dafs alle Vorwürfe, welche der Thomson'schen Methode gemacht werden können, auf's vollständigste beseitigt wurden. Unsere Verfahrungsweise ist die folgende.

Man bringt eine gewogene Menge des fein zerriebenen Braunsteins in das Kölbchen A unseres Apparates, fügt $2\frac{1}{2}$ Theile oder etwas mehr zerriebenen *neutralen* oxalsauren Kalis, oder 2 Theile *neutralen* oxalsauren Natrons und so viel Wasser hinzu, dafs das Kölbchen ungefähr zu ein Drittheil voll wird. Der Apparat ist im Uebrigen genau so vorgerichtet, wie früher beschrieben worden ist. Man dreht nunmehr den Stopfen auf A ein, tarirt den Apparat und saugt alsdann auf die am genannten Ort beschriebene Art etwas Schwefelsäure aus B nach A herüber. Die Entwicklung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar nicht stofsweise, sondern äufserst gleichmäfsig. Läfst sie nach, so saugt man wiederum etwas Schwefelsäure herüber und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was einen Zeitaufwand von 5 bis 10 Minuten erfordert, ohne jedoch fortwährende Beaufsichtigung nothwendig zu machen. Die Zersetzung erfolgt, wenn der Braumstein nur irgend fein zerrieben war, überaus leicht und vollständig. Man erkennt ihre Beendigung nicht nur an dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, sondern auch daran, dafs kein *schwarzes* Pulver mehr am Boden des Kölbchens liegt. Zuletzt saugt man etwas mehr Schwefelsäure herüber, damit sich die im Kölbchen A enthaltene Flüssigkeit stärker erhitzt und die noch von derselben absorbirte Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Man lüpft alsdann

das Wachsstöpfchen auf der Röhre a, saugt Luft durch den Apparat, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, läfst den Apparat erkalten und wägt ihn. Den ganzen Versuch kann man sonach mit Leichtigkeit in einer Viertelstunde beendigen. Aus dem Gewichtsverlust des Apparates (dem Gewicht der entwichenen Kohlensäure) findet man die Quantität des im Braunstein enthaltenen verwendbaren Sauerstoffs oder, was dasselbe sagen will, die Menge des darin vorhandenen Mangansuperoxyds leicht durch Rechnung, denn 2 Aeq. Kohlensäure verhalten sich zu 1 Aeq. Mangansuperoxyd, wie die gefundene Kohlensäure zu x; x ist alsdann die in dem angewendeten Braunstein vorhandene Menge Superoxyd.

Nähme man 0,993 Gr. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd seyn. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmäfsiger, ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure alsdann durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum erscheint uns das Dreifache oder 2,98 Grm. —

Im Falle Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden enthalten, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, mufs unserem Verfahren eine vorbereitende Behandlung vorangehen. Braunsteine, die man in dieser Hinsicht noch nicht kennt, darf man nur im gepulverten Zustande mit verdünnter Salpetersäure übergiefsen, um über die Abwesenheit oder Gegenwart des kohlensauren Kalks oder Baryts alsbald ins Reine zu kommen. Findet Aufbrausen statt, so ist ihre Anwesenheit, findet keines statt, ihre Abwesenheit erwiesen. Im ersteren Falle verfährt man alsdann auf folgende Art:

Man wägt, wie gewöhnlich, das vorgeschriebene Quantum

Braunstein (2,98 Grm.) ab, bringt es in das Kölbchen A, übergiefst es darin mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Salpetersäure, 20 Wasser) und läfst es ein Paar Minuten stehen. Man giefst alsdann die überstehende Flüssigkeit auf ein kleines Papierfilter, fügt zu dem im Kölbchen bleibenden Braunstein noch 2—3mal Wasser und wäscht damit auch den auf dem Filtrum befindlichen, mit der Flüssigkeit herausgespülten Braunstein nach. Man wirft nun das Filter sammt den darauf befindlichen Braunsteintheilchen gerade wie es ist mit der Vorsicht in das Kölbchen, dafs von dem Braunstein Nichts verloren geht und verfährt alsdann wie gewöhnlich.

Der Anwendung freier Oxalsäure oder gewöhnlichen Kleesalzes ist die des neutralen kleesauren Kalis defshalb vorzuziehen, weil bei Anwendung des letzteren die Entwickelung der Kohlensäuren nicht eher beginnt, als bis man Schwefelsäure herübersaugt, — während freie Oxalsäure oder saures kleesaures Kali mit Braunstein und Wasser zusammen gebracht sogleich anfangen Kohlensäure zu entwickeln, wodurch die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigt und ein hastiges Wägen des Apparates nothwendig gemacht würde *).

Nach der neuen Methode ausgeführte Analysen. — Wir können nicht sagen, dafs wir durch die folgenden Angaben von uns ausgeführter Analysen die Genauigkeit unserer Methode beweisen wollen, indem ein solcher Beweis nur dann geführt werden könnte, wenn man den Gehalt der Braunsteine nach einer andern Methode auf untrügliche Weise zu ermitteln im

*) Bei Anwendung des oxalsauren Kalis färbt sich der Inhalt des Kölbchens A, wenn nicht zu viel Schwefelsäure auf einmal herübergesaugt wird, im Anfange immer sehr schön purpurroth, was von der Bildung einer gewissen Quantität übermangansauren Kalis herrührt. Die überschüssig hinzukommende Schwefelsäure zerstört natürlich dieses Salz wieder und somit auch die Farbe.

Stande wäre. Da nun aber von den übrigen Methoden keine in so vollständiger Weise von Fehlerquellen frei erscheint, wie die unsere, so liegt es auf der Hand, dafs selbst bei einer nicht völligen Uebereinstimmung unserer Resultate mit nach andern Methoden erhaltenen, der Fehler immer nur an den letzteren gesucht werden könnte.

1. *Ilmenauer Pyrolusit,* schön krystallisirte 1te Sorte.

2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,87.

2. *Ilmenauer Pyrolusit, ausgezeichnet schön krystallisirt,* 2te Sorte.

2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,90.

3. *Ilmenauer Pyrolusit,* dasselbe Stück wie 2, die Probe auf einer andern Seite abgeschlagen.

3,972 Grm. gaben Kohlensäure 3,841.

4. *Ilefelder Pyrolusit.*

3,972 Grm. gaben Kohlensäure 3,80.

5. *Giefsener Braunstein,* erste Sorte *).

a. 2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,905.
b. 2,96 „ „ „ 2,892.

6. *Giefsener Braunstein,* zweite Sorte.

2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,462 Grm.

7. *Giefsener Braunstein,* ein anderes schön krystallisirtes Stück.

a. 2,98 gaben Kohlensäure 2,788 Grm.
b. 1,986 „ „ 1,849 „
c. 3,962 „ „ 3,714 „

Zusammenstellung nach Procenttheilen.

	Nach unserer Methode.	Nach Gay-Lussac's Methode **).
1.	95,7	—

*) Die untersuchten Giefsener Braunsteine sind sämmtlich aus dem Bergwerke des Herrn Hofgerichtsadvocaten Briel.

**) Die Bestimmungen nach der Gay-Lussac'schen Methode sind von Herrn Dr. Ettling gemacht worden.

	Nach unserer Methode.	Nach Gay-Lussac's Methode.
2.	96,6	—
3.	96,0	—
4.	95,0	—
5.	96,8 — 96,4	97,1
6.	82,1	82,6
7.	92,9 — 92,4 — 92,8	—

Prüfung des Braunsteins mit gleichzeitiger Berücksichtigung des Säurequantums, welches zu seiner vollständigen Zersetzung erfordert wird.

Es ist oben auseinandergesetzt worden, dafs es in Bezug auf den Säureverbrauch bei der Bereitung des Chlors nicht gleichgültig ist, von welcherlei Art die dem Mangansuperoxyd in den gewöhnlichen Braunsteinsorten beigemengten Mineralien sind; — wir haben darauf aufmerksam gemacht, dafs Thonerde, Eisen, Kalk, so wie niederere Oxydationsstufen des Mangans einen Mehrverbrauch an Säure erfordern, während Schwerspath und andere in Säuren unlösliche Körper keinen derartigen Verlust veranlassen.

Sollte Jemand wünschen einen Braunstein auch in dieser Beziehung kennen zu lernen, so wird er diesen Zweck neben dem der gewöhnlichen Braunsteinprüfung durch folgende Modification unseres obigen Verfahrens mit vollkommener Sicherheit erreichen.

Man nimmt käufliche englische Schwefelsäure und bestimmt ihren Gehalt ein für allemal nach der schon oben beschriebenen Weise oder auch mit einem genauen Aräometer. Dafs sie nach der Prüfung in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden müsse, wenn ihr Gehalt sich nicht vermindern soll, versteht sich von selbst.

Von dieser Schwefelsäure wägt man so viel in das Kölb-

chen A ab, dafs die Quantität der in der abgewogenen Menge enthaltenen wasserfreien Säure 5,47 Grm. beträgt.

In das Kölbchen bringt man ferner so viel Wasser, dafs es zu ein Viertel voll wird und endlich zwischen 6,5 und 7 Grm. neutralen oxalsauren Kalis oder zwischen 5,5 und 6 Grm. neutralen oxalsauren Natrons. Alsdann wägt man von dem zu prüfenden fein zerriebenen Braunstein, der zuvor auf kohlensaure alkalische Erden geprüft worden ist, 2,98 Grm. ab und bringt diese Menge in ein Glasröhrchen von derselben Gröfse und Form, wie man sie bei der Acidimetrie gebraucht. In ein zweites derartiges Röhrchen bringt man ohngefähr ebensoviel oder etwas mehr (auf genaue Gewichtsbestimmung kommt es bei dieser Portion nicht an) gepulverten reinen Pyrolusits*). Man hängt nun das mit dem zu prüfenden Braunstein gefüllte Röhrchen gerade so wie es bei der Acidimetrie beschrieben ist, mittelst eines Fadens in das Kölbchen A des Apparates, stellt den Apparat auf die eine Wagschale und legt das mit dem Pyrolusit gefüllte Röhrchen daneben. Auf die andere Wagschale bringt man die Tara wie gewöhnlich.

Man lüpft alsdann den Kork auf A und läfst das Röhrchen mit dem Braunstein in das Kölbchen fallen. Die Kohlensäureentwickelung beginnt alsobald und dauert fort bis aller Braunstein zerlegt ist. Wenn dieselbe anfängt langsamer zu werden, stellt man das Kölbchen A in kochendes Wasser und läfst es darin, bis keine Blasen mehr kommen. Sodann lüpft man das

---

*) Zu diesem Zwecke kann jeder Pyrolusit dienen, welcher frei ist von andern Manganerzen. Enthält er Schwerspath, so ist er geradezu anwendbar, enthält er Thonerde oder Kalk, so behandelt man ihn so lange in gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure, bis alles Lösliche ausgezogen ist, wäscht ihn alsdann mit Wasser aus und trocknet ihn. In Ermanglung von tauglichem Pyrolusit nimmt man künstlich dargestelltes Mangansuperoxydhydrat.

Wachskügelchen *), nimmt A aus dem heifsen Wasser und saugt die Kohlensäure aus. Der erkaltete und abgetrocknete Apparat wird wieder auf dieselbe Wagschale gebracht, auf welcher er gestanden hatte und auf der das Röhrchen mit Pyrolusit noch liegt, und die entwichene Kohlensäure durch Gewichte substituirt. Die Anzahl der Centigramme, welche hierzu nöthig sind, dividirt durch 3 giebt die Menge des im geprüften Braunstein enthaltenen Superoxyds ebenso wie oben in Procenten an.

Man nimmt jetzt die aufgelegten Gewichte wieder weg, verändert aber im übrigen Nichts an der Tara und wirft nunmehr das Röhrchen mit Pyrolusit ebenfalls in das Kölbchen A; das Wachskügelchen ist zuvor wieder aufgedrückt worden. Beginnt keine neue Entwicklung von Kohlensäure mehr, so war der Braunstein reiner Pyrolusit, so ist der Versuch beendigt. Beginnt aber eine neue Entwicklung, so bringt man sie nach der eben angeführten Art, indem man A zuletzt in heifses Wasser stellt, zu Ende. Nach dem Durchsaugen stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt auf dieselbe Schale 3 Gramm. Wird dadurch das Gleichgewicht genau hergestellt, so hat kein Verlust an Säure Statt gefunden; der Braunstein enthält zwar Beimengungen, aber nur solche, welche keine Säure in Anspruch nehmen. Sinkt aber die Schale mit dem Apparat, so ist es sicher, dafs ein Theil der Säure zur Bindung beigemengter Oxyde gedient hat. Die Anzahl der Centigramme, welche an den 3 Gramm fehlen, welche also *zu der Tara* gelegt werden müssen um das Gleichgewicht herzustellen, multiplicirt mit 0,6114 giebt unmittelbar an, wieviel wasserfreie Schwefelsäure bei Zersetzung von 100 Theilen des geprüften

*) Es mufs diefs nothwendig geschehen, während das Kölbchen noch in dem heifsen Wasser steht, denn so wie man das letztere herausnimmt, ohne die Röhre a zu öffnen, steigt die Schwefelsäure aus B zurück und der Versuch ist somit verdorben.

Braunsteins ohne Nutzen für die Chlorbereitung verbraucht wird. Dieselbe Zahl multiplicirt mit 0,333 besagt, wieviel man zur Zersetzung des Braunsteins Schwefelsäure ohne Nutzen verbraucht, so oft man 100 Theile der letzteren verwendet. — Dieselbe Zahl multiplicirt mit 0,5552 zeigt an, wieviel wasserfreie Salzsäure man bei Zersetzung von 100 Theilen Braunstein unnütz verwendet. Dieselbe Zahl multiplicirt mit 0,333 giebt an, wieviel Salzsäure vergeudet wird, so oft man 100 Theile derselben verbraucht.

Die Grundlage des beschriebenen Verfahrens wird aus dem Folgenden leicht verständlich werden.

1 Aeq. Mangansuperoxyd können wir uns zusammengesetzt denken aus:

1 Aeq. Manganoxydul und aus
1 Aeq. Sauerstoff.

Will man den Sauerstoff als Chlor erhalten, so werden dazu 2 Aeq. Salzsäure erfordert. Eines verbindet sich mit dem Manganoxydul zu salzsaurem Manganoxydul (Manganchlorür und Wasser), aus dem andern wird alles Chlor in Freiheit gesetzt, indem sich sein Wasserstoff mit dem Aeq. Sauerstoff zu Wasser vereinigt. Ersetzt man die Salzsäure durch Schwefelsäure und Kochsalz, so braucht man 2 Aeq. Schwefelsäure. Will man den Sauerstoffüberschufs des Superoxyds als Kohlensäure erhalten, so sind 2 Aeq. Oxalsäure nöthig; ersetzt man die Oxalsäure durch Schwefelsäure und oxalsaures Kali, so werden ebenfalls 2 Aeq. Schwefelsäure erfordert.

Nach dem angegebenen Verfahren sollen 2,98 Grm. Braunstein zusammengebracht werden mit so viel Schwefelsäure, dafs darin 5,47 Gramm wasserfreier Schwefelsäure enthalten ist. Diese Zahlen stehen in dem Verhältnifs wie 1 Aeq. Mangansuperoxyd zu 2 Aeq. Schwefelsäure. Ist der Braunstein reines Superoxyd, so bleibt demnach bei Gegenwart von überschüssigem oxalsaurem Kali nach geschehener Einwirkung weder Man-

gansuperoxyd, noch Schwefelsäure übrig. Die Schwefelsäure hat zur Hälfte schwefelsaures Manganoxydul, zur andern Hälfte schwefelsaures Kali gebildet. Die frei gewordene Oxalsäure ist durch Aufnahme des entbundenen Sauerstoffs in 2 Aeq. Kohlensäure übergeführt worden. Bringt man eine weitere Menge Braunstein hinzu, so erhält man keine Kohlensäure mehr, es ist ja keine Schwefelsäure mehr da, um Oxalsäure in Freiheit zu setzen.

Dafs man aus der Quantität der erhaltenen Kohlensäure die Menge des verwendbaren Sauerstoffs (des Mangansuperoxyds) ersehen könne, braucht hier nicht mehr erwähnt zu werden, indem diefs schon oben auseinander gesetzt worden ist.

Dafs man aber aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure auch die Menge der zur Zersetzung des Mangansuperoxyds verwendeten Schwefelsäure finden kann, erscheint ebenso klar, wenn man sich erinnert, dafs man für je 1 Aeq. derjenigen Schwefelsäure, welche dazu gedient hat, Oxalsäure in Freiheit zu setzen, oder welche, wenn wir uns an der Stelle des kleesauren Kalis Kochsalz denken, dazu gedient haben würde, Salzsäure und somit Chlor abzuscheiden, 2 Aeq. Kohlensäure erhält, oder, was das Nämliche ist, für *je* 1 Aeq. der überhaupt *zur Zersetzung des Mangansuperoxyds* verbrauchten Schwefelsäure, 1 Aeq. Kohlensäure.

Betrachten wir nun die Veränderungen, welche eintreten, werden, wenn der Braunstein kein reines Superoxyd ist, sondern aufser diesem noch Manganoxydhydrat, oder Eisen, oder Kalk, oder Schwerspath enthält.

Den Gehalt des Braunsteins an Superoxyd werden wir unter allen Umständen richtig finden. Schwefelsäure ist ja im Ueberschufs, kleesaures Kali in genügender Menge vorhanden, kurz alle Bedingungen sind erfüllt, die wir eben als nothwendig erkannt haben.

Um uns nun das Verhältnifs des Säureverbrauchs klar zu

machen, wollen wir uns erst den Braunstein als aus 3 Aeq. Mangansuperoxyd und 2 Aeq. Schwerspath gemengt denken.

Wir bringen ihn bei Gegenwart von oxalsaurem Kali zusammen mit 10 Aeq. Schwefelsäure. Wäre der genommene Braunstein reines Superoxyd, so würden wir erhalten 10 Aeq. Kohlensäure, das ist für 5,47 Grm. (die zu nehmende Menge) Schwefelsäure 3,00 Grm. Kohlensäure, denn

$$501 : 275 = 5{,}47 : 3{,}00.$$

Im gesetzten Falle erhalten wir aber nur 6 Aeq. Kohlensäure, die 4 Aeq. aufserdem durch die Schwefelsäure noch in Freiheit gesetzter Oxalsäure bleiben als solche in Lösung, indem kein Sauerstoff mehr da ist, der sie in Kohlensäure verwandeln könnte. Bringen wir neues Mangansuperoxyd hinzu, so bekommen wir von diesen 4 Aeq. Oxalsäure noch 2 als Kohlensäure, und zwar erhalten wir dafür 4 Aeq von letzterer. — Wir erhielten zuerst 6 Aeq., wir erhielten ferner 4 Aeq., zusammen also 10 Aeq. Kohlensäure, d. i. die Quantität, welche aus der genommenen Schwefelsäure entwickelt werden mufste, wenn keine anderweitig in Anspruch genommen worden ist.

Setzen wir jetzt statt des Schwerspaths, um den Fall recht einfach zu machen, Manganoxydul oder Kalk, so erhalten wir zuerst ebenfalls nur 6 Aeq. Kohlensäure, in der Flüssigkeit bleiben 4 Aeq. Schwefelsäure oder richtiger Oxalsäure, welche mit Mangansuperoxyd noch nicht in Gegenwirkung gekommen sind. Von diesen 4 Aeq. sind jedoch zwei nicht frei, sondern in Verbindung mit dem Manganoxydul oder Kalk vorhanden. Setzen wir daher jetzt mehr Mangansuperoxyd hinzu, so bekommen wir diesem Umstande zufolge, nicht 4 Aeq., sondern nur 2 Aeq. Kohlensäure. Wir erhalten demnach im Ganzen 8 Aeq., wir hätten erhalten müssen 10 Aeq. Die den fehlenden 2 Aeq. Kohlensäure entsprechenden 2 Aeq. Schwefelsäure sind demnach für die Kohlensäurebildung, oder, wenn wir statt des oxalsauren Kalis Kochsalz setzen, für die Chlorbereitung verloren gegangen.

Drückt man die Sache allgemein aus. so mufs demnach gesagt werden:

Die Menge der Kohlensäure, welche man bei dem Verfahren weniger erhält als der angewandten Schwefelsäure entspricht, ist nach einfachen Aequivalenten proportional dem Verlust, den man an letzterer durch andere Substanzen erlitten hat.

Schliefslich fügen wir noch die Resultate der Versuche bei, durch welche wir uns von der Richtigkeit der eben angeführten Methode überzeugt haben.

1. Um darüber Gewifsheit zu erlangen, dafs man beim Zusammenbringen von verdünnter Säure mit überschüssigem Mangansuperoxyd bei Gegenwart von kleesaurem Kali wirklich die der genommenen Säure entsprechende Menge Kohlensäure bekommt, behandelten wir 59,59 der S. 135 erwähnten Salzsäure mit reinstem Pyrolusit. Wir erhielten 1,185 Kohlensäure, entsprechend 1,959 Salzsäure.

Das ist in 100 Theilen:

Aus dem Chlorsilber gefunden	Mittel aus den Versuchen mit doppelt kohlensaurem Natron	Aus dem Braunstein
3,45.	3,39.	3,29 *).

2. Wir mengten ferner 4 Theile eines möglichst reinen Ilmenauer Pyrolusits mit 1 Theil gebrannter Magnesia und verfuhren im Uebrigen genau nach der beschriebenen Methode. Die angewandte Schwefelsäure wurde mit Baryt geprüft. Sie enthielt 77,65 Procent, daher 7,047 Grm. von derselben genommen werden mufsten.

Wir erhielten als erste Gewichtsabnahme des Apparats 2,320 Grm.

---

*) Aus diesem Versuch geht hervor, dafs man reinen Pyrolusit an der Stelle des doppeltkohlensauren Alkalis zur Acidimetrie benutzen könnte. Wir halten jedoch das letztere für geeigneter zu dem genannten Zwecke und haben defshalb bei der Acidimetrie der Anwendung des Braunsteins gar nicht Erwähnung gethan.

Als Gewichtsabnahme im Ganzen 2,382 Grm. Die Resultate sind demnach folgende:

1. *Procentgehalt an Mangansuperoxyd.*

gefunden	berechnet
77,3	77,28 *).

2. *Verbrauch an Salzsäure für 100 Theile des Braunsteins.*

Zur Chlorgewinnung in Anwendung kommende:

gefunden	berechnet
141,6	141,5.

Ohne Nutzen zuzusetzende:

gefunden	berechnet
37,8	38,8.

Im Falle ein Braunstein kohlensauren Kalk enthalten sollte, so mufs zuvor in einem Theile desselben die Kohlensäure nach unserer oben angeführten Methode bestimmt werden, ehe man die Resultate berechnen kann. Die aus 2,98 Grm. des Braunsteins erhaltene Menge wird alsdann sowohl von der ersten als von der zweiten Gewichtsabnahme abgezogen, alles Uebrige aber bleibt sich gleich. Dafs man bei einem geringen Gehalte von kohlensaurem Kalk zweckmäfsiger ein Multiplum der Zahl 2,98 von dem Braunstein nimmt und die erhaltene Kohlensäure alsdann auf diese Menge berechnet, liegt auf der Hand.

*) 100 Theile des Pyrolusits sind nach unserer obigen Analyse als 96,6 Theile reinen Mangansuperoxyds in Rechnung gebracht, die 3,4 übrigen Procenttheile aber als Schwerspath betrachtet worden.

Ueber die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen; von Prof. Dr. *Fehling*.

1. *Die Zusammensetzung der bernsteinsauren Verbindungen.*

Untersuchungen über die Bernsteinsäure sind schon öfter vorgenommen worden, namentlich hat Felix d'Arcet *) die Zusammensetzung dieser Säure im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande ermittelt, und man hat die von ihm gefundene Formel $C_4 H_2 O_3 + HO$ für die krystallisirte, $C_4 H_2 O_3$ für die wasserfreie Säure angenommen; diese Säure läfst sich in demselben Zustande isolirt darstellen, wie sie auch in den wasserfreien Salzen enthalten ist, ein Verhalten, welches die andern Säuren nicht zeigen, da die sogenannten hypothetisch trocknen Säuren sich in der Regel nicht isolirt abscheiden lassen.

Es schien mir defshalb von Interesse, die Verbindungen der Bernsteinsäure verschiedener Art näher zu studiren, eine Arbeit, für welche ich schon einige vorläufige Versuche im Jahr 1838 im Laboratorium in Giefsen anstellte; doch wurden meine Untersuchungen seit der Zeit oft auf längere Zeit unterbrochen, und aus diesem Grunde hielt ich es für zweckmäfsig, einen Theil der von mir bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate in einer Abhandlung über die Bernsteinunterschwefelsäure **) zu veröffentlichen.

Ich theile hier nun in dieser Fortsetzung meiner Arbeit weitere Resultate mit, Resultate, welche meistens schon vor Jahren erhalten wurden, deren Veröffentlichung ich aber bis jetzt verzögerte, eines Theils weil ich hoffte, manche Verbindungen und ihre Zersetzungsproducte noch näher untersuchen zu können, hauptsächlich aber, weil ich stets erwartete, immer noch schlagendere Thatsachen für meine Angaben und Ansichten anführen zu können.

---

*) Ann. de chim. et phys. 2 Ser. T. 58. p. 282.

**) Diese Ann. Bd. XXXVIII. S. 283.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchung so zusammengestellt hatte, dafs sie zum Druck fertig waren, erhielt ich im Septemberheft 1843 dieser Annalen *) die Arbeit des Hrn. Doepping über denselben Gegenstand. Diese Untersuchung des Hrn. Doepping erstreckt sich über die Verbindungen der Bernsteinsäure mit den eigentlichen Metalloxyden, und hier hat Hr. D. mehrere Salze untersucht, welche ich nicht dargestellt hatte; und defshalb ergänzen sich in dieser Hinsicht unsere Arbeiten gegenseitig. Für manche auch von mir untersuchten Salze hat Hr. Doepping in Folge der von ihm erhaltenen Resultate eine andere procentische Zusammensetzung angeführt, auch fand er bei diesen Salzen zum Theil ein anderes Verhalten, als ich es gefunden hatte. Obgleich der Unterschied in der Zusammensetzung meistens so bedeutend war, dafs er nicht von Beobachtungsfehlern herrühren oder durch Nachlässigkeit bei der Analyse bedingt seyn konnte, so schien es doch wesentlich, die fraglichen Salze, von denen ich noch kleine Mengen hatte, einer wiederholten Untersuchung mit Aufmerksamkeit und Gewissenhaftigkeit zu unterwerfen, um sicher vor Irrthümern zu seyn. Ich mufs gestehen, dafs mir diese verschiedenen Differenzen in den von uns dargestellten Salzen nicht auffiel, da ich im Verlaufe meiner Arbeit öfter die Erfahrung gemacht hatte, dafs unter scheinbar vollkommen gleichen Umständen, sich Salze von verschiedener Zusammensetzung bildeten, eine Erfahrung, welche mir viele Zeit und Mühe kostete, bis ich mich von der Richtigkeit derselben überzeugte, und diese Ursache trug wesentlich zur Verzögerung bei, da ich im Anfange die verschiedene Zumensetzung von Salzen, die auf gleiche Art dargestellt waren, der Gegenwart fremder Stoffe zuschrieb; nur eine wiederholte Untersuchung der Säure, Elementaranalysen der Verbindungen, haben mich von der Thatsache überzeugt, dafs die bernstein-

*) Bd. XLVII. S. 253.

sauren Salze, unter scheinbar gleichen Umständen, mit Wasser verschiedenartige Verbindungen eingehen, verschiedenartig sowohl hinsichtlich der Menge des aufgenommenen Wassers, als hinsichtlich der Temperatur, bei welcher diefs Wasser fortgeht. Ich habe die Ursache, wefshalb das eine Mal das eine Salz sich bildet, ein anderes Mal ein anders zusammengesetztes, theils in der Concentration der Flüssigkeit gesucht, theils in der Temperatur, besonders auch in dem Umstand, dafs krystallisirte oder wasserfreie Säure zur Darstellung der betreffenden Verbindungen genommen wurde, doch habe ich die Ursache nicht bestimmt ermitteln können, und ich habe nie willkürlich das eine oder das andere Salz darstellen können; es ist daher sehr möglich, dafs bei Wiederholung der Versuche Salze gefunden werden, die anders zusammengesetzt sind, als die von Hrn. Doepping oder von mir untersuchten.

Aus den angeführten Gründen war mir die Arbeit des Hrn. Doepping interessant, da hier sich wiederum manche Salze zeigten, welche anders zusammengesetzt waren, als die von mir dargestellten, und diefs diente mir dazu, die Erfahrung, hinsichtlich der verschiedenen Zusammensetzung gleicher Salze, zu bestätigen, doch begreife ich, dafs Jemand, der nicht die Menge Salze darstellte, wie ich es that, diese Erfahrung nur mit Mifstrauen anzunehmen geneigt ist, denn wie gesagt habe ich selbst lange gezögert, diesen Umstand als richtig anzuerkennen. Ich habe, wie erwähnt, manche Salze, von welchen ich noch hatte, nochmals untersucht, nachdem mir Hrn. Doepping's Arbeit bekannt war, und diese Analysen habe ich mit * bezeichnet.

Zu meinen Untersuchungen verwandte ich käufliche sublimirte Bernsteinsäure, die ich durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure reinigte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem moschusartigen Geruch befreite; die Elementaranalyse überzeugte mich von der Reinheit der Säure. Diese Reinigungsmethode mittelst Salpetersäure ist gewifs die einfachste, führt

am schnellsten zum Ziel, und ist mit wenig Verlust verbunden. Die reine Bernsteinsäure konnte ich selbst durch längeres Erhitzen mit starker Salpetersäure nicht zersetzen, der Rückstand war wenigstens vollkommen reine Säure, auch durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und schwächerer Salpetersäure oder Salzsäure erlitt diese Säure keine Veränderung.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Bernsteinsäure ist nach d'Arcet = C_4 H_2 O_3; bei der Berechnung der Verbindung ist die Atomzahl des Kohlenstoffs noch = 76,435 angenommen, da die meisten Resultate früher erhalten wurden, als durch neue Untersuchungen diefs Atomgewicht als zu grofs erkannt ward; da die Verschiedenheit der Atomgewichte jedoch keinen Einflufs auf das aus den Analysen gezogene Resultat hat, so hielt ich das nochmalige Berechnen aller Versuche für überflüssig.

Die Basen, besonders die Alkalien, wurden als schwefelsaure Salze bestimmt, indem ich das zu untersuchende Salz in einen Platintiegel mit Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure brachte, und dann mit Hülfe des Löthrohrs und einer Spirituslampe den Deckel bis zum Glühen erhitzte, bis die Masse trocken und weifs war; nöthigenfalls wurde die Masse zum zweiten Mal auf gleiche Weise behandelt, und zuletzt mit der Argaud'schen Spirituslampe so stark geglüht, dafs alle überschüssige Schwefelsäure und alles Wasser verjagt ward. Diese Methode giebt ein schnelles Resultat, und da Filtriren, Auswaschen etc. hierbei nicht vorkommt, so sind damit manche Quellen, welche Fehler herbeiführen könnten, vermieden; ein Verlust durch Spritzen ist auch nicht zu befürchten, weil man von oben erhitzt, durch Glühen des Deckels. Bei manchen Salzen ist es zweckmäfsig, sie zuerst zu verkohlen, und dann die Kohle durch Schwefelsäure zu verbrennen.

Ich werde nun in diesem ersten Theil meiner Arbeit nur die einzelnen Resultate der Untersuchung geben, und dann in

einem zweiten Theil die allgemeinen Resultate zusammenstellen, um daraus die Schlüsse zu ziehen.

Bernsteinsaures Kali.

Die Säure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Kali.

Neutrales bernsteinsaures Kali.

$2\ (C_4\ H_2\ O_3,\ K\,O) + aq.$

Beim Sättigen einer Lösung von Bernsteinsäure mit reinem kohlensaurem Kali und Abdampfen der neutralen Lösung, erhielt ich dünne rhombische Tafeln, ähnlich den Krystallen des chlorsauren Kalis. Diefs Salz ist leicht in Wasser löslich, ebenso in nicht zu starkem Alkohol, es ist luftbeständig.

Aus der Mutterlauge krystallisirte ein anderes Salz in nicht so deutlichen Krystallen, welches Feuchtigkeit aus der Luft anzog, ohne aber auch in längerer Zeit zu zerfliefsen.

Die ersten Krystalle gaben bei der Untersuchung folgende Resultate:

0,374 krystallisirtes Salz bei 100° getrocknet, verlor 0,018 Wasser.

Berechnet $2\ (C_4\ H_2\ O_3,\ K\,O) + aq.$

	Berechnet		gefunden
Trocknes Salz	95,6	—	95,2
Krystallwasser	4,4	—	4,8
	100,0		100,0.

0,492 trocknes Salz gab 0,436 schwefelsaures Kali.

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3,\ K\,O.$

	Berechnet		gefunden
Säure	51,68	—	52,09
Kali	48,32	—	47,91
	100,00		100,00.

* 0,526 Salz verlor bei 100° = 0,022 Wasser = 4,2 pC. Bei einer Temperatur von + 5° hatte das getrocknete Salz in 24 Stunden 0,002 Wasser wieder angezogen.

* 0,499 trocknes Salz gab 0,444 schwefelsaures Kali, entsprechend 48,1 pC. Kali. Mit Platinchlorid überzeugte ich mich, dafs das Kali rein war

Saures bernsteinsaures Kali.

$2\ C_4\ H_2\ O_3,\ KO + HO.$

Dieses Salz ist im lufttrocknen Zustande wasserfrei; es verlor längere Zeit, bis 100° erwärmt, kein Wasser.

1. 0,491 Salz gab 0,276 schwefelsaures Kali.
2. 0,406 „ „ 0,226 „ „

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$C_8\ H_5\ O_7$	= 69,96	— 69,70	— 69,91
Kali	= 30,04	— 30,30	— 30,09
	100,00	100,00	100,00.

* 0,808 Salz verloren, nachdem es durch Pressen zwischen Papier getrocknet war, bei 100° nur 0,003 Wasser.

* 0,495 Salz, zwischen Papier getrocknet, gab 0,274 schwefelsaures Kali = 29,93 pC. Kali.

Uebersaures bernsteinsaures Kali.

$4\ C_4\ H_2\ O_3,\ KO + 2\ HO + 3\ aq.$

Löst man das vorige Salz in noch eben so viel Säure, als es schon enthält, so krystallisirt dieses Salz bei'm Erkalten.

0,466 krystallisirtes Salz verlor bei 100° = 0,045 Wasser:
0,488 „ „ gab 0,147 schwefelsaures Kali.

	berechnet	gefunden
$C_{16}\ H_{10}\ O_{14}$	= 74,75	— 74,11.
Kali	= 16,05	— 16,24
3 Aeq. Krystallwasser	= 9,20	— 9,65
	100,00	100,00.

Um mich zu überzeugen, dafs nur 2 Aeq. Hydratwasser vorhanden waren, nahm ich die Elementaranalyse des Salzes vor. Hierbei habe ich nach Redtenbacher angenommen *), dafs

*) Diese Annalen Bd. XXXV. p. 54.

$^2/_8$ Atom Kohlensäure beim Kali zurückbleiben, und diese Menge der erhaltenen Kohlensäure hinzugefügt.

0,470 Salz, bei 100° getrocknet, gab 0,618 CO_2 und 0,168 HO
0,471 „ „ 0,152 schwefelsaures Kali.

	berechnet	in 100	gefunden
C_{16}	1222,96	36,63	36,35
H_{10}	124,80	3,73	3,97
O_{14}	1400,00	41,97	42,24
KO	589,91	17,67	17,44
	3337,67	100,00	100,00.

Dieses Salz sollte eigentlich, analog den gewöhnlichen sauren Salzen $= C_4\ H_2\ O_3,\ KO + 3\ (C_4\ H_2\ O_3,\ HO)$ enthalten, also $= C_{16}\ H_{11}\ O_{15} + KO$; man könnte nun annehmen, dafs beim Trocknen bei 100° ein Aequivalent basisches Wasser mit dem Krystallwasser fortgegangen sey, aber ich habe auch unmittelbar durch Krystallisation ein Salz erhalten, welches lufttrocken dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das obige, nachdem es bei 100° getrocknet war.

Dieses Salz verlor bei 100° kein Wasser mehr.

0,464 krystallisirtes Salz gab 0,150 schwefelsaures Kali
0,5245 „ „ „ 0,685 CO_2 und 0,188 HO
0,437 „ „ „ 0,573 CO_2 „ 0,157 HO.

Demnach auf 100 Theile berechnet, enthielt es:

C	36,11	36,25
H	3,98	3,99
O	42,43	42,28
KO	17,48	17,48
	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Natron.

1. Neutrales bernsteinsaures Natron.

$C_4\ H_2\ O_3,\ NaO + 6\ aq.$

Dieses Salz krystallisirt leicht in Krystallen, deren Grundform eine schiefe rhomboidische Säule ist, häufig in der Richtung einer der Seitenaxen verkürzt, so dafs die Krystalle tafelartig erscheinen. Zuweilen bildet sich auch ein Salz in mehr spiefsigen Krystallen. Die Zusammensetzung beider Salze ist aber die gleiche. Das Salz verwittert langsam an der Luft, aber nur sehr allmälig, denn in 24 Stunden verlor es bei 15° nicht merklich an Gewicht.

0,524 lufttrocknes Salz verlor, bei 100° getr., 0,312 W. = 40,4 pC.
2,106 „ „ „ „ „ 0,862 „ = 40,9 „
2,076 „ „ „ „ „ 0,831 „ = 40,0 „
0,490 „ „ gab 0,243 schwefelsaures Natron.

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3$, NaO + 6 aq.

		gefunden
Säure	37,3 —	37,87
Natron	23,0 —	21,73
Krystallwasser	39,7 —	40,40
	100,0	100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz veränderte sein Gewicht auch bei 200° nicht.

0,536 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,463 schwefelsaures Natron
0,422 „ „ „ „ „ 0,456 CO_2 und 0,102 HO.

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3$, NaO

		in 100 Theilen	gefunden
C_4	— 305,74 —	29,92 —	29,89
H_2	— 24,96 —	2,44 —	2,68
O_3	— 300,00 —	29,38 —	29,58
NaO	— 390,89 —	38,26 —	37,85
	1021,59	100,00	100,00.

2. *Saures bernsteinsaures Natron.*

a. $2\ C_4\ H_2\ O_3$, NaO + HO + 6 aq.

Dieses saure Salz, aus dem neutralen Salz durch Zusatz von

Säure dargestellt, krystallisirt in tafelartigen Krystallen, deren Grundform eine schiefe rhombische Säule, nach der Richtung der Hauptaxe verkürzt. Diese Krystalle sind meistens grofs und vollkommen ausgebildet.

Das Salz verwittert langsam an der Luft, und verliert dabei ziemlich bald ein Aequivalent Krystallwasser = 4,5 pC.

0,440 lufttr. Salz, nicht verwit., verl. bei 100° — 0,124 W. = 28,1 pC.
0,555 „ „ „ „ „ „ 100° — 0,152 „ = 27,1 „
0,588 „ „ „ „ gab 0,222 schwefelsaures Natron.

Berechnet C_8 H_5 O_7, NaO + 6 aq.

		gefunden
Säure + Hydratwasser	— 55,7	— 55,9
Natron	— 16,7	— 16,4
Krystallwasser	— 27,6	— 27,7
	100,0	100,0.

Das getrocknete Salz C_8 H_5 O_7 + NaO verlor bei 200° kein Wasser, und gab folgende Resultate:

0,313 Salz gab 0,156 schwefelsaures Natron.
0,392 „ „ 0,485 CO_2 und 0,131 HO.

	berechnet	in 100 Th.	gefunden
C_8	— 611,48	— 34,64	— 34,21
H_5	— 62,40	— 3,53	— 3,71
O_7	— 700,00	— 39,74	— 40,25
NaO	— 390,90	— 22,09	— 21,83
	1764,78	100,00	100,00.

b. 2 C_4 H_2 O_3, NaO + HO + 4 aq.

Einmal erhielt ich ein saures Natronsalz in undeutlichen Krystallgruppen, dieses Salz verwitterte nicht an der Luft. Beim Auflösen desselben in Wasser und Umkrystallisiren, erhielt ich das ursprüngliche Salz, und bei mehrmals wiederholten Versuchen konnte ich das letzte Salz nicht mehr erhalten.

0,461 des Salzes gab 0,188 schwefelsaures Natron.
0,928 „ „ „ bei 100° getrocknet, 0,199 Wasser ab.

Berechnet $C_8\ H_8\ O_7$, $NaO + 4\ aq.$

		gefunden
Säure mit basischem Wasser	62,02	— 61,03
Natron	17,65	— 17,76
Krystallwasser	20,33	— 21,21
	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Ammoniak.

$C_4\ H_2\ O_3$, $N\ H_4O$.

Werden die entsprechenden kohlensauren Alkalien mit Bernsteinsäure in passenden Verhältnissen zusammengebracht, so erhält man leicht die neutralen Kali- und Natronsalze der Bernsteinsäure. Nicht so mit dem Ammoniaksalz. Die Darstellung dieses Salzes im neutralen Zustande gelingt nicht so leicht. Beim Abdampfen einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak, erhält man bekanntlich ein saures Salz, oder auch ein Gemenge von neutralem und von saurem Salz, besonders wenn man Ammoniak im Ueberschufs anwendet. Ein ganz neutrales Salz erhielt ich auch nicht durch Concentriren der neutralen Lösung unter einer Glocke, worin stets Ammoniak in der Atmosphäre enthalten war, wenigstens beim Trocknen ging immer noch Ammoniak fort, so dafs eine Lösung des Salzes stets sauer reagirte.

0,364 so dargestelltes Ammoniaksalz gab mir 0,436 CO_2 und 0,243 HO.

Daraus in 100 Th.

C 33,11

H 7,42.

Man sieht, es ist hier saures Salz in geringer Menge dem neutralen beigemengt.

Ein vollkommen neutrales Ammoniaksalz erhielt ich nur aus der Mutterlauge vom basisch bernsteinsaurem Bleioxyd. Das basisch essigsaure Blei ward mit einem Ueberschufs von neu-

tralem bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, die erste concentrirte Mutterlauge ward in luftleerem Raum über Schwefelsäure abgedampft, und sobald die Masse gröfstentheils krystallisirt war, ward sie mit wenig Wasser gewaschen, um noch Spuren von Blei zu entfernen, zwischen Papier ausgeprefst und dann bei 40° — 50° getrocknet, hierbei hatte das Salz kein Ammoniak verloren, die Lösung reagirte vollkommen neutral, sie ward durch Platinchlorid gefällt, auch entwickelte Kalk Ammoniak daraus.

0,425 Salz gab 0,491 CO_2 und 0,303 HO.

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3,\ NH_4O$.

		in 100	gefunden
C_4	305,74	31,92	31,94
H_6	74,88	7,81	7,92.
O_4	400,00	41,79	
N	177,04	18,48	
	957,66	100,00.	

Es gelang mir nicht, ein Doppelsalz von Bernsteinsäure mit Kali und Natron darzustellen; es scheint, dafs nur Gemenge dieser Salze miteinander krystallisiren, ebenso verhält sich das Natron- und Ammoniaksalz; man erhält stets Salze, welche die beiden Basen in wechselnden Verhältnissen enthalten, und diese Verhältnisse sind den einfachen chemischen Proportionen nicht entsprechend.

Bernsteinsaurer Baryt.

$C_4\ H_2\ O_3,\ BaO$.

Eine verdünnte wässerige Lösung von Chlorbarium wird von bernsteinsaurem Natron erst nach einiger Zeit gefällt, es bildet sich dann ein körnig krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Eindampfen der Flüssigkeit noch zunimmt. Das Salz, einmal gebildet, ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das lufttrockene Salz verliert selbst bei 200° kein Wasser.

1. 0,404 Salz gab 0,367 schwefelsauren Baryt.
2. 0,433 „ „ 0,394 „ „

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3,\ BaO$

	Berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Säure	39,73 —	40,39 —	40,29
Baryt	60,27 —	59,61 —	59,71
	100,00	100,00	100,00.

Bernsteinsaurer Kalk.

Neutrales Kalksalz.

Neutrales bernsteinsaures Natron bringt selbst in einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorcalcium erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor; dieser Niederschlag ensteht schneller in der Wärme, als in der Kälte; im ersten Falle besteht er aus deutlichen, aber kleinen Krystallen, im letztern Falle ist er mehr pulverförmig. Beide Niederschläge enthalten verschiedene Mengen Wasser, und die Quantität derselben ist ganz von der Temperatur abhängig, bei welcher sich das Salz bildet.

a. $C_4\ H_2\ O_3,\ CaO + 3\ aq.$

Giefst man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur ziemlich concentrirte, oder stark verdünnte Auflösungen von bernsteinsaurem Natron und Chlorcalcium zusammen, so entsteht in kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Concentration, ein aus nadelförmigen Krystallen bestehender Niederschlag. Bleiben diese Krystalle 24 Stunden in der Flüssigkeit, so werden sie härter und gröfser, das Volum des Niederschlags verringert sich hierbei bedeutend, aber die Zusammensetzung des Salzes bleibt dieselbe.

1. 0,503 der kleinern voluminösern Krystalle gaben 0,318 schwefelsauren Kalk.

2. 0,518 der härtern, gröfsern Krystalle gaben 0,334 schwefelsauren Kalk.

3. 0,445 lufttrocknes Salz verlor bei 100° — 0,101 Wasser = 22,6 pC.

4. 0,302 lufttrocknes Salz verlor bei 100° — 0,067 Wasser = 22,1 pC.

Bei 100° längere Zeit erhalten, nahmen die Salze durchaus nicht mehr an Gewicht ab; bei 200° aber verlor Nro. 3 noch 0,018 und Nro. 4 noch 0,012 Wasser, so dafs

5. 0,445 Salz von 0° bis 200° im Ganzen 0,119 oder 26,7 pC. Wasser,

6. 0,302 Salz von 0° bis 200° im Ganzen 0,079 oder 26,1 pC. Wasser abgab.

Hiernach berechnen sich nun folgende Resultate:

Das krystallisirte lufttrockne Salz = $C_4 H_2 O_3, CaO + 3$ aq.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Säure + Wasser	73,09	73,70	73,22
Kalk	26,91	26,30	26,78
	100,00	100,00	100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz hat $2^1/_2$ Aeq. Wasser verloren, diefs berechnet entspricht 21,3 pC., gefunden wurde 22,3, das bei 100° getrocknete Salz ist also = $C_4 H_2 O_3, CaO + {}^1/_2 HO$ oder $2 (C_4 H_2 O_3, CaO) + HO$.

	berechnet	gefunden
Säure + Wasser	65,87	66,2
Kalk	34,13	33,8
	100,00	100,0.

0,346 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,279 schwefelsauren Kalk.

Bei 200° verliert das Salz noch $^1/_2$ Aeq. Wasser, und es bleibt dann $C_4 H_2 O_3, CaO$.

Das lufttrockne Salz $C_4 H_2 O_3, CaO + 3$ aq. enthält der Rechnung nach 25,5 pC. Wasser, bei 200° gingen fort im Ganzen 26,4 pC.

Das bei 200° erhaltene Salz $C_4 H_2 O_3, CaO$ verliert bei einer höhern Temperatur nichts mehr.

Es enthält in 100:

	berechnet		gefunden
Säure	63,91	—	63,74
Kalk	36,09	—	36,26
	100,00		100,00.

0,378 Salz, bei 200° getrocknet, gab 0,330 schwefelsauren Kalk.

b. $C_4\ H_2\ O_3$, CaO + aq.

Bringt man die Lösung des bernsteinsauren Natrons mit der des Chlorcalciums kochend zusammen, so entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag, der aus sehr feinen Nadeln besteht.

Dieses Salz zwischen Papier getrocknet, hat die Zusammensetzung = $C_4\ H_2\ O_3$, CaO + aq.

Dieses Salz verlor bei 100° nur eine geringe Menge Wasser, wahrscheinlich nur, weil es noch nicht vollkommen trocken war, da man es nur durch Pressen zwischen Papier vom Wasser befreit hatte, oder weil ein Theil des vorigen krystallisirten Salzes darin eingemengt war.

0,524 Salz verloren in 12 Stunden bei 100° nur 0,013 Wasser, kaum $^1/_5$ Aequivalent; erst als die Temperatur bis 200° gesteigert ward, nahm es noch um 0,046 an Gewicht ab; im Ganzen 0,059 Grm.

0,505 lufttrocknes Salz gab 0,393 schwefelsauren Kalk.

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3$, CaO + aq.

	berechnet		gefunden
Säure	57,36	—	56,48
Kalk	32,44	—	32,32
Wasser	10,20	—	11,20
	100,00		100,00.

Das bei 200° getrocknete Salz = $C_4\ H_2\ O_3$, CaO.

	berechnet:		gefunden:
Säure	63,91	—	64,02
Kalk	36,09	—	35,98
	100,00		100,00.

0,247 bei 200° getrocknetes Salz gab nämlich 0,214 schwefelsauren Kalk.

Die Mutterlauge, welche von diesem Salze mit 1 Aeq. Wasser abgegossen war, gab beim Eindampfen eine neue Portion des gleichen Salzes, doch mufste es bald auf das Filter gebracht werden, schnell ausgewaschen, und dann sogleich zwischen Papier geprefst und getrocknet werden. Denn als es 24 Stunden feucht auf dem Filter blieb, so hatte sich der gröfste Theil des Salzes in dasjenige, welches 3 Aeq. bei 200° verjagbares Krystallwasser enthält zersetzt. Der zuerst beim Eindampfen sich bildende Niederschlag = $C_4\ H_2\ O_3$, CaO + aq. gab in 100:

32,1	Kalk
10,3	Wasser
57,6	Säure
100,0.	

0,476 Salz gab 0,368 schwefelsauren Kalk.
0,430 „ verlor, bei 100°, 0,007 Wasser,
0,423 „ „ von 100° bis 200° erwärmt, 0,044 Wasser.

Dieses Salz ward nun 12 Stunden in der Flüssigkeit, woraus es sich abgesetzt hatte, sich selbst überlassen.

Die gebildeten Krystalle = $C_4\ H_2\ O_3$, CaO + 3 aq.
0,516 Salz gab 0,335 schwefelsauren Kalk.
0,489 „ „ bei 100°, 0,108 Wasser = 22,09 pC.
0,489 „ „ „ 200°, im Ganzen 0,127 Wasser = 25,97 pC.

Gefunden also in 100 Theilen:

26,96	Kalk
47,07	Säure
25,97	Wasser bei 200° ausgetrieben
100,00.	

0,342 des bei 200° getrockneten Salzes gab 0,298 schwefelsauren Kalk, oder für 100 Theile Salz 36,19 Kalk.

Es hat sich hier also schnell aus dem Salz $C_4\ H_2\ O_3$, CaO

+ aq., das andere Salz mit 3 Aeq. Wasser gebildet, wobei nur auffallend ist, das jenes bei 100° 1 Aeq. Wasser zurückhält, dieses nur ½ Aequivalent.

Bringt man die Lösungen des bernsteinsauren Salzes und die des Kalksalzes kalt zusammen, und kocht dann die Lösung, so bildet sich augenblicklich der Niederschlag des zuletzt beschriebenen Kalksalzes.

0,514 so dargestelltes Salz gab 0,402 schwefelsauren Kalk, es enthält also in 100 Theilen : 32,46 Kalk.

Saurer bernsteinsaurer Kalk.

$$2\ C_4\ H_2\ O_3,\ CaO,\ HO + 2\ aq.$$

Dieses Salz bildet sich von constanter Zusammensetzung, wenn man eine Lösung der Bernsteinsäure auf feingepulverten kohlensauren Kalk (Marmor) einwirken läfst; die Temperatur darf hierbei nicht über 50° bis 60° steigen; beim Erkalten scheidet sich das Salz dann ab in Krystallen, die oft mehrere Linien lang sind; zugleich bildet sich auch immer etwas unlöslicher, neutraler bernsteinsaurer Kalk, obgleich so viel Säure vorhanden war, um allen Kalk in saures Kalksalz zu verwandeln; es bildet sich um so mehr neutrales Salz, je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt. Auf mechanischem Wege lassen sich beide Salze in der Regel leicht trennen.

Auch durch Auflösen des neutralen Salzes in sehr verdünnter Salpetersäure, so lange diese bei nicht zu starker Erwärmung davon aufnahm, und Erkalten der Lösung stellte ich diefs saure Salz dar, doch erhielt ich es nicht so schön krystallisirt, wie auf dem vorigen Wege, oder man erhält auch leicht ein Salz mit vier Mal so viel Säure, als im neutralen Salz.

Das krystallisirte = $C_4\ H_2\ O_3,\ CaO + C_4\ H_3\ O_4 + aq.$

Bei 100° verloren 0,402 Salz 0,048 = 11,9 pC. Wasser.

„ „ „ 0,797 „ 0,088 = 11,1 „ „

0,657 lufttrocknes Salz gab 0,286 schwefelsauren Kalk.

Nach der Formel $C_8 H_5 O_7$, CaO + 2 aq. enthält das Salz in 100:

	berechnet		gefunden
Säure	70,3	—	70,48
Kalk	18,2	—	18,07
Krystallwasser	11,5	—	11,45
	100,0		100,00.

Das trockne Salz $C_8 H_5 O_7$, CaO enthält in 100°

			gefunden
Säure	79,42	—	79,12
Kalk	20,58	—	20,88
	100,00		100,00.

0,354 Salz bei 100° getrocknet, gab 0,178 schwefelsauren Kalk.

Bei 200° verliert das Salz kein Wasser mehr.

0,346 bei 100° getrocknetes Salz nahm bei 200° nach längerer Zeit um 0,005 ab.

0,597 bei 100° getrocknetes Salz hatte bei 200° um 0,003 abgenommen.

Bernsteinsaure Bittererde.

Löst man kohlensaure Bittererde bis zur Neutralisation in Bernsteinsäure auf, so erhält man beim Abdampfen und Erkalten der Lösung ein krystallisirtes Salz, im Wasser leicht löslich, neutrale bernsteinsaure Bittererde. Dieses Salz zeigt aber hinsichtlich des Wassergehalts und des Verhaltens beim Erwärmen auffallend verschiedene Eigenschaften.

Ich habe drei verschiedene Salze erhalten.

a. $C_4 H_2 O_3$, MgO + HO + 4 aq.

In einer ziemlich concentrirten Lösung des Salzes zeigte sich, nachdem sie einige Tage gestanden hatte, eine dünne durchsichtige, leicht zerbrechliche Krystallkruste; die Form der einzelnen Krystalle konnte nicht bestimmt werden.

2,485 lufttrocknes Salz verlor bei 100°, 0,750 Wasser
1,484 „ „ „ „ „ 0,460 „

Das bei 100° getrocknete Salz verlor bei 200° noch Wasser, nämlich 1,484 lufttrocknes Salz, nachdem es zuerst also bei 100° getrocknet war, verlor von 100° bis 200° noch 0,107 Wasser, oder im Ganzen von 10° bis 200°, 0,567 Wasser.

Das über 100° fortgehende Wasser ist also wohl als Halhydratwasser zu betrachten.

Berechnen wir hiernach die Zusammensetzung des Salzes, so erhalten wir dafür die Formel $= C_4\ H_2\ O_3$, $MgO + HO + 4$ aq. und in 100 Th.:

	berechnet	gefunden	
Säure	43,50		
Bittererde	17,79	— 17,88	
Krystallwasser	30,90	— 30,12	— 31,0
Halhydratwasser	7,81	— —	— 7,2
	100,00.		

Die vorstehenden Resultate erhielt ich schon vor drei Jahren; vor sechs Monaten fand ich diefs Salz unverwittert, dem Ansehen nach ohne eine Veränderung erlitten zu haben, und diefs ward durch die Analyse vollkommen bestätigt.

0,430 Salz gab 0,224 schwefelsaure Bittererde = 17,72 pC. Bitterde.

Bei 100° verlor 0,525 Salz 0,151 Wasser = 28,7 pC. von 100° bis 200° verlor dieses Salz noch 0,040 Wasser = 7,6 pC. Halhydratwasser.

Das bei 100° getrocknete Salz hat also die Formel $C_4\ H_2\ O_3$, $MgO + HO$.

Nun gaben 0,374 bis 100° getrocknetes Salz 0,276 schwefelsaure Magnesia.

Nach der angegebenen Formel

	berechnet in 100 Th.	gefunden
Bittererde	25,7	— 25,1.

Das bei 200° getrocknete Salz $= C_4\ H_2\ O_3$, MgO.

	berechnet	gefunden
Säure	70,95	— 71,01
Bittererde	29,05	— 28,99
	100,00	100,00.

0,373 bei 200° getrocknetes Salz gab nämlich 0,318 schwefelsaure Magnesia.

* 1,020 Salz, bei 100° getrocknet, gab ab 0,307, = 30,09 pC. Krystallwasser, es verlor dann, 12 Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten, nichts mehr an Gewicht, als aber die Temperatur des Oelbades bis 150° erhöht wurde, gingen noch 0,039 Wasser fort, dann blieb das Gewicht bei der angegebenen Temperatur 12 Stunden wiederum constant; die Temperatur ward darauf auf 200° erhöht, und jetzt nahm das Salz noch um 0,038 an Gewicht ab, bei Erhöhung der Temperatur bis 250° veränderte sich das Gewicht nicht mehr; das Salz hat also bis 200° im Ganzen 0,384 Wasser, d. i. für 100 Theile Salz 37,64 Wasser verloren.

* 0,407 Salz, nachdem es bei 100° in 12 Stunden sein Gewicht nicht geändert hatte, gab 0,305 schwefelsaure Magnesia.

* 0,610 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,457 schwefelsaure Magnesia.

Diefs entspricht für 100 Theile Salz 25,49 und 25,55 Bittererde.

* 0,644 bei 200° getrocknetes Salz gab 0,543 schwefelsaure Bittererde oder in 100 Theilen Salz 28,69 Bittererde.

b. $2\ (C_4\ H_2\ O_3,\ MgO) + 11$ aq.

In einer sehr concentrirten syrupdicken Lösung von bernsteinsaurer Bittererde, bilden sich erst nach einigen Tagen am Boden der Schale einzelne warzenförmige Krystalle; nachdem diese Bildung einmal begonnen hatte, bildeten sich bald mehr Krystalle, und in zwei Tagen war die ganze Masse erstarrt, so zwar, dafs sich nur einzelne Höhlungen in der strahlig krystallinischen Masse zeigten. Einzelne Krystalle waren nicht zu erkennen. Dies Salz löst sich langsamer im Wasser als das vorige, die Masse ist auffallend hart, so dafs es sich dadurch sogleich von dem vorigen Salz und von dem folgenden unterscheidet. In einigen Tagen erleidet es keine bemerkbare Veränderung an der Luft.

2,596 Salz nahmen bei 100° länger als 12 Stunden fortwährend an Gewicht ab, bis dieses bei 1,546 constant blieb, es waren also 1,050 Wasser fortgegangen = 40,4 pC.

1,568 Salz gab auf gleiche Weise bei 100° 0,626 Wasser ab = 39,9 pC. Das bei 100° getrocknete Salz veränderte sein Gewicht nicht mehr bei 200° — 250°.

0,792 lufttrocknes Salz gab 0,389 schwefelsaure Magnesia.

$$2\,(C_4\,H_2\,O_3,\,MgO) + 11\,aq.$$

	berechnet in 100	gefunden
Säure	41,9 —	42,99
Bittererde	17,1 —	16,76
Krystallwasser	41,0 —	40,25
	100,0	100,00.

0,384 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,322 schwefelsaure Magnesia.

$$C_4\,H_2\,O_3,\,MgO.$$

	berechnet	gefunden
Säure	70,95 —	71,48
Bittererde	29,05 —	28,52
	100,00	100,00.

Während das vorige Salz innerhalb drei Jahren sich vollkommen unverändert erhalten hatte, hat dieses Salz eine Veränderung erlitten, welche sich durch das Ansehen zeigt; es sieht verwittert aus, ist zwischen den Fingern leicht zerreiblich, nur in der Mitte gröfserer Stücke zeigt sich ein durchsichtiger harter Kern.

0,518 von dem verwitterten Salz bei 100° getrocknet, verlor 0,159 = 30,6 pC. Wasser, dann veränderte sich das Gewicht des Salzes bei 100° nicht mehr.

0,503 verwittertes Salz verlor im Ganzen bis 200° 0,192 = 38,1 pC. Wasser.

0,308 bei 200° getrocknetes Salz giebt 0,264 schwefelsaure Magnesia = 29,1 pC. Bittererde.

Man sieht, diese Resultate sind absolut dieselben, wie das

vorige Salz sie gab, und 2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + 11 aq. hat also ein Aeq. Wasser verloren, und 2 Aeq. Krystallwasser sind zu Halhydratwasser gebunden.

c. 2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + HO + 11 aq.

Dieses Salz schied sich aus einer ziemlich concentrirten Lösung in einigen Stunden in grofser Menge aus, in Krystallen, deren Grundform ein Rhomboeder zu seyn scheint; die einzelnen Krystalle sind aber so verwachsen miteinander, dafs die Form nicht deutlich zu erkennen ist.

Das Salz ist ziemlich hart, doch nicht so hart, wie das vorige, es wird in kurzer Zeit an der Luft, wenigstens theilweise, trübe, wie verwittert, doch ohne dabei merkbar an Gewicht abzunehmen.

0,496 Salz verlor bei 100°, 0,199 Wasser = 40,1 pC.
„ 150°, 0,208 „ = 41,9 „
„ 200°, 0,214 „ = 42,9 „

Nachdem das Gewicht bei 100°, 150° und bei 200° constant geworden war, wurde das Salz jedes Mal bei der angegebenen Temperatur noch 6 Stunden gehalten, so dafs man sicher seyn konnte, dafs auch bei längerer Erwärmung bei der angegebenen Temperatur kein Gewichtsverlust mehr Statt fand.

Das bei 200° getrocknete Salz verliert auch bei 250° kein Wasser mehr.

* 0,740 Salz verliert bei 100° getrocknet 0,297 Wasser = 40,1 pC.

0,740 Salz verliert bis 150° erwärmt 0,309 Wasser = 41,7 pC.,
200° „ 0,319 „ = 43,1 „

Das lufttrockne Salz giebt von 0,577 Salz 0,259 schwefelsaure Magnesia = 15,81 pC. Bittererde.

* 0,512 lufttrocknes Salz gab 0,248 schwefelsaure Magnesia = 16,47 pC. Bittererde.

Das krystallisirte Salz ist nach der Formel 2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + HO + 11 aq. zusammengesetzt.

	berechnet in 100 Th.:	gefunden
Säure	40,22 —	40,76
Wasser bei 100° weggehend	39,61 —	40,10
Wasser zwischen 100° und 200° fortgehend	3,66 —	3,00
Bittererde	16,51 —	16,14
	100,00	100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz ist also 2 ($C_4 H_2 O_3$, MgO) + HO
„ „ 200° „ „ „ aber $C_4 H_2 O_3$, MgO.

Diefs letzte Salz enthält in 100 nach der Rechnung 29,0 Bittererde, der Versuch gab 28,8; nämlich 0,410 Salz gab 0,347 schwefelsaure Bittererde.

Ein bestimmtes Doppelsalz von bernsteinsaurer Bittererde mit bernsteinsaurem Ammoniak erhielt ich bei wiederholten Versuchen nicht.

Bernsteinsaures Eisenoxyd.

Beim Fällen einer neutralen Eisenchloridlösung mit bernsteinsaurem Natron oder Ammoniak, erhielt ich den sehr galatinösen, und defshalb schwierig auszuwaschenden Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd. Dieser Niederschlag zeigte einen nicht constanten Gehalt von Eisenoxyd, der von 40 pC. bis über 80 pC. stieg, wenn man etwas Ammoniak zusetzte.

Es scheint defshalb, dafs das Eisenoxyd verschiedene Verbindungen mit Bernsteinsäure eingeht, welche man leicht gemengt erhält.

Bernsteinsäure und Chromoxyd.

Nach Berlin soll ein bernsteinsaures Chromoxyd sich bilden, wenn man *blaues* Chromchlorid durch bernsteinsaures Natron fällt. Die Darstellung dieses Salzes gelang mir weder nach dieser Weise, wohl weil ich nie, nach der von Berlin angegebenen Methode, ein blaues Chromchlorid enthielt, noch auf irgend eine andere Art. Diejenige Modification des Chromoxyds, welche in dem grünen Chlorid enthalten ist, scheint sich nicht mit Bernsteinsäure verbinden zu können.

Bernsteinsäure und Antimonoxyd.

Kocht man saures, bernsteinsaures Natron oder Kali selbst längere Zeit mit frisch gefälltem Antimonoxyd, so wird nur eine geringe Spur des letztern Oxyds gelöst; auch auf andere Weise konnte ich keine dem Brechweinsteine analoge Verbindung darstellen.

Bernsteinsaures Bleioxyd.

Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd.

$C_4\ H_2\ O_3,\ Pb\,O.$

Bleioxyd und Bernsteinsäure verbinden sich in mehreren Verhältnissen. Die freie Säure fällt das essigsaure Bleisalz in der Kälte, aber nicht das salpetersaure. Die neutralen bernsteinsauren Alkalien fällen Bleisalze in der Kälte sogleich, in der Wärme erst nach einiger Zeit, im letztern Fall ist der Niederschlag meist deutlich krystallinisch.

1. 0,298 des Niederschlags gaben 0,278 schwefelsaures Bleioxyd.
2. 0,544 „ „ „ 0,506 „ „
3. 0,372 „ „ „ 0,256 Bleioxyd.

Berechnet $C_4\ H_2\ O_3,\ Pb\,O$:

	in 100 Th. ber.	gefunden I.		II.		III.
Säure	31,15 —	31,38	—	31,58	—	31,19
Bleioxyd	68,85 —	68,62	—	68,42	—	68,81
	100,00	100,00		100,00		100,00.

Das Salz verliert selbst bei 250° kein Wasser.

Basisch bernsteinsaures Bleioxyd.

Bernsteinsäure und Bleioxyd bilden leicht basische Verbindungen miteinander, bei gewissen Vorsichtsmafsregeln erhält man meist Verbindungen von constanter Zusammensetzung, doch treten bei diesen Verbindungen auch öfters Fälle ein, wo der Wassergehalt sich der Quantität und dem Verhalten nach verschieden zeigt.

Bringt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren Alkalis mit Bleiessig in der Kälte zusammen, so entsteht ein weifser Niederschlag, der aber in seiner Zusammensetzung sich nicht immer gleichartig zeigt.

Erhitzt man die Lösungen, nachdem sie gemischt sind, so verändert sich der Niederschlag, er wird weich und pflasterartig, und scheint sich zum Theil wenigstens beim Kochen aufzulösen; läfst man ihn in der Flüssigkeit unter Umrühren erkalten, und wäscht ihn dann aus, so entspricht seine Quantität nicht der angewandten Menge Bernsteinsäure, in der Mutterlauge sind Bernsteinsäure und Bleioxyd noch neben einander vorhanden.

In dieser Lösung, welche ich, weil sie noch viel Bernsteinsäure enthielt, bei Seite gesetzt hatte, fand ich nach einem Zeitraum von 5 — 6 Wochen einige wenige, aber grofse und deutliche Krystalle von bernsteinsaurem Bleioxyd. Die Zusammensetzung dieser Krystalle gebe ich später an.

Auf folgende Weise stellte ich ein Bleisalz dar von krystallinischer Beschaffenheit.

Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von basisch-essigsaurem Blei bis zum Sieden, und giefst sie dann allmälig in eine bis zum Siedpunkte erhitzte vollkommen neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak, so entsteht bei jedem Zusatz des Bleiessigs eine weifse Trübung, welche aber stets gleich nach der Bildung wieder verschwindet; zuletzt findet dies Verschwinden des Niederschlags nicht mehr Statt, es bildet sich ein starker, weifser Niederschlag. Ich habe nun aber mit dem Zusatz des Bleisalzes aufgehört, bevor dieser bleibende Niederschlag entsteht; bei wiederholten Versuchen wird man den gehörigen Punkt leicht zu treffen wissen. Wird nun die klare Flüssigkeit bei Seite gesetzt, so erkaltet sie vollkommen, ohne sich zu trüben, natürlich mufs aber die Luft, wegen ihres Kohlensäuregehalts, nicht zutreten können; war die Flüssigkeit concentrirt, so setzten sich zuweilen während des Erkaltens einige wenige

Kryställchen an die Wände des Glases an; war die Flüssigkeit aber verdünnter, so blieb die Flüssigkeit oft 2 — 3 Tage klar, ohne Krystalle abzuscheiden. Bringt man nun in die klare Flüssigkeit, gleichgültig ob sie noch warm oder schon kalt ist, einen Glasstab, und rührt mit diesem an den Wänden des Glases, so fängt fast augenblicklich die Bildung eines weifsen Niederschlags an, und in wenigen Minuten scheidet sich eine reichliche Menge dieses Salzes aus; ist nicht zu viel Bleiessig zugesetzt, so wird fast alles vorhandene Blei auf diese Weise aus der Lösung gefällt, so dafs Schwefelwasserstoff in dem Filtrat oft kaum noch eine Spur Blei anzeigt. — Kocht man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hat, so verändert er sich nicht, löst sich auch nicht auf, auch nicht bei Zusatz von viel Wasser. Diefs so ganz unlösliche Salz kann also wohl nicht in der Flüssigkeit vorhanden gewesen seyn, im Moment, wo es sich bildet, mufs es sich auch wohl abscheiden; der Glasstab ist hier also die Contactsubstanz, welche seine Bildung veranlafst. — Aehnlich verhält sich bekanntlich die Lösung von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak, doch ist bei diesem basisch-bernsteinsaurem Blei die Wirkung des Rührens mit dem Glasstabe viel auffallender, weil ohne dieses Rühren die Flüssigkeit oft Tage lang klar bleibt, durch das Rühren aber augenblicklich ein bedeutender Niederschlag entsteht, und es ist diefs vielleicht das interessanteste und schlagendste Beispiel für Bildung einer chemischen Verbindung durch eine mechanische Ursache.

Läfst man die klare Flüssigkeit, vor Zutritt der Luft wohl geschützt, statt sie zu rühren, ruhig stehen, so scheiden sich oft in einigen Stunden, oft erst in mehreren Tagen, deutliche Kryställchen in rosettenförmigen Gruppen aus, die Concentration der Flüssigkeit, ob sie vollkommen ruhig steht, hat auf die Bildung der Krystalle einen wesentlichen Einflufs.

Haben die Krystalle sich in gewisser Menge abgesetzt, so

wird die Flüssigkeit abgegossen *), was leicht zu bewerkstelligen ist, da die Krystalle fest an den Wänden des Glases sitzen; man giefst jetzt wiederholt Wasser auf die Krystalle, um sie abzuwaschen, ohne sie aber mit einem Glasstab zu berühren, weil sonst das weniger krystallinische durch Rühren entstehende Salz sich mit dem krystallinischen mengen würde; sie werden zuletzt losgestofsen, und dann vollends ausgewaschen, wobei es gleichgültig zu seyn scheint, ob man heifses oder kaltes Wasser anwendet.

Ich habe dieses Salz auf die beiden angegebenen Weisen sehr häufig dargestellt, und es mit wenigen gleich zu erwähnenden Ausnahmen immer von gleicher Zusammensetzung gefunden; doch will ich dabei bemerken, dafs ich stets nur geringe Quantitäten des Bleisalzes, meist nur 1 — 2 Gramm zur Zeit darstellte.

Ich will jetzt die Analysen von drei verschiedenartigen Producten angeben, welche ich aber wieder nicht alle willkürlich darstellen konnte.

a. $C_8\ H_4\ O_6$, 3 PbO.

Die beim Kochen des bernsteinsauren Kalis mit Bleiessig sich bildende pflasterartige Masse, hatte sich gröfstentheils aufgelöst, so schien es mir wenigstens; die abgegossene klare Flüssigkeit hatte in einem fest verschlossenen Glase nach mehreren Monaten einige Krystalle von einigen Linien Länge gebildet, die aber nicht, ohne zu zerbrechen, aus dem Glase gebracht werden konnten.

0,994 Salz gab 0,349 CO_2 und 0,109 HO.

0,654 „ „ (0,329 PbO + 0,154 Pb) = 0,495 PbO.

*) Aus dieser Mutterlauge wird durch Umrühren mit einem Glasstab das letzte Bleisalz gefällt, wenn sich noch nicht alles abgeschieden hatte; unter der Luftpumpe verdampft, gab sie dann neutrales bernsteinsaures Ammoniak.

Gefunden in 100 Theilen:

C	9,71
H	1,21
O	13,48
PbO	75,60
	100,00.

Hiernach lassen sich 2 Formeln für das Salz berechnen:

$2\ C_4\ H_2\ O_3$, 3 PbO, 2 HO		in 100	$2\ C_4\ H_2\ O_3$, 3 PbO, HO		in 100
C_8	611,48	10,80	C_8	611,48	11,00
H_6	74,88	1,32	H_5	62,40	1,12
O_8	800,00	14,10	O_7	700,00	12,61
3 PbO	4183,50	73,78	3 PbO	4183,50	75,27
	5669,86	100,00.		5557,38	100,00.

Man sieht, der gefundene Kohlenstoff pafst gleich schlecht zu beiden Formeln, woher dieser bedeutende Verlust an Kohlensäure kommt, ist mir unklar, wenn nicht etwas bei dem Ueberschufs an Bleioxyd zurückbleibt, was aber wohl nicht anzunehmen ist; Mangel an Material verhinderte die Analyse zu wiederholen.

Der erhaltene Wasserstoff und das gefundene Bleioxyd passen aber nur zur ersten Formel, denn ein Ueberschufs von fast 2 pC. Bleioxyd ist nicht wohl anzunehmen.

Eine geringe Menge des Salzes ward jetzt bei 150° getrocknet, worauf das Salz dann auch bei 220° keine Gewichtsveränderung mehr erlitt.

0,836 Salz verlor bei 150° — 0,032 Wasser, diefs macht auf 3 Aeq. Bleioxyd aber 2 Aeq. Wasser.

Ist also das krystallisirte Salz $C_8\ H_5\ O_7$, 3 PbO, so ist das trockne Salz $C_8\ H_3\ O_5$, 3 PbO; d. h. 2 ($C_4\ H_2\ O_3$, $1\frac{1}{2}$ PbO) minus 1 Aeq. Wasser.

b. $C_8\ H_4\ O_6$, 3 PbO.

Oefters erhielt ich kleine Krystalle eines basischen Blei-

salzes, welches, zuerst über Schwefelsäure getrocknet, bei der Verbrennung folgende Resultate gab:

0,973 Salz gab 0,380 CO_2
0,754 „ „ 0,081 HO.

Bei der ersten Analyse ging die Wasserstoffbestimmung, bei der zweiten die Kohlenstoffbestimmung durch Zerbrechen der Apparate verloren.

Gefunden in 100 Theilen:

C 10,79.
H 1,19.

Diese Resultate nähern sich den Berechnungen nach zwei verschiedenen Formeln.

$C_4 H_2 O_3$, $1\frac{1}{2}$ PbO giebt

			in 100
C_8	—	611,48	— 11,20
H_4	—	49,92	— 0,92
O_6	—	600,00	— 11,05
3PbO	—	4183,50	— 76,83
		5444,90	100,00.

$C_8 H_5 O_7$, 3 PbO giebt

	in 100
C	11,00
H	1,12
O	12,61
PbO	75,27
	100,00.

Man sieht, der Unterschied zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in den beiden Berechnungen ist nicht gröfser, dafs er nicht innerhalb die Gränzen der Beobachtungsfehler fallen könnte, die erste Formel giebt aber ungefähr 1,5 pC. Bleioxyd mehr als die zweite, und da genaue Bestimmungen des Bleioxyds keine Differenzen von 1 pC. geben dürfen, so wurden diese Bestimmungen mit Producten von verschiedener Darstellung wiederholt.

0,3315 Salz gab 0,2546 = 76,8 pC. PbO
0,446 „ „ 0,343 = 76,9 „ „
0,443 „ „ 0,341 = 76,9 „ „
0,322 „ „ 0,2466 = 76,5 „ „

Hiernach scheint es kaum zweifelhaft zu seyn, dafs das un-

tersuchte Salz die Formel $C_4 H_4 O_3 + 1\frac{1}{2} PbO$ hat, da die Bleibestimmungen des Salzes von verschiedenen Darstellungen so genau miteinander stimmen. Dieses Salz verliert schon bei 100° Wasser, und dann auch bei höherer Temperatur nichts mehr.

1,856 Salz verlor bei 100° getrocknet, 0,037 Wasser, diefs giebt auf 3 Aeq. Bleioxyd 109 Milligramm Wasser = 1 Aeq.

Danach wäre das getrocknete Salz, wie das vorige $2\ C_4 H_2 O_3$, 3 PbO minus 1 Aeq. Wasser = $C_8 H_3 O_5 + 3 PbO$.

Diefs getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate: 1,065 Salz gab 0,397 CO_2 und 0,076 HO.

Gefunden in 100 Th.

C 10,31.
H 0,78.

Hier hat wohl wieder ein Verlust stattgefunden.

Denn $C_8 H_3 O_5 + 3 PbO$ giebt in 100 = C 11,46
H 0,70.

$C_4 H_2 O_3$, $1\frac{1}{2}$ PbO giebt in 100 : = C 11,20
H 0,92.

Das Atomverhältnifs des gefundenen Kohlenstoffs zum gefundenen Wasserstoff ist ziemlich genau = 8,7.

Um mich zu überzeugen, dafs noch wirkliche Bernsteinsäure in dem Salze vorhanden sey, wurde das getrocknete, noch vollkommen weifse Salz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die alkoholische Lösung eingedampft, die weifse Krystallmasse bei 100° getrocknet und verbrannt.

0,273 Säure gab 0,405 CO_2 und 0,126 HO.

Berechnet $C_4 H_2 O_3$, HO.

		in 100	gefunden
C_4	305,74	41,14	41,007
H_3	37,44	5,03	5,127
O_4	400,00	53,83	53,866
	743,18	100,00	100,000.

c. $C_4\ H_2\ O_3$, $1^1/_2$ PbO oder $C_8\ H_3\ O_5$, 3 PbO?

Das krystallisirte oder präcipirte Salz war meistens wasserfrei, so dafs es selbst bei 220° bis 250°, wobei es anfing, gelblich zu werden, kaum sein Gewicht veränderte.

Ich habe diefs Salz nun sehr häufig dargestellt, und wiederholte Verbrennungen sowohl, als auch Bleibestimmungen davon gemacht.

1.	1,116	Salz	gab	0,428	CO_2	und	0,087	HO
2.	1,6535	„	„	0,633	„	„	0,120	„
3.	1,248	„	„	0,505	„	„	0,096	„
4.	1,571	„	„	0,586	„	„	0,115	„
5.	0,999	„	„	0,399	„	„	0,081	„
6.	1,018	„	„	0,392	„	„	0,074	„
7.	1,054	„	„	0,419	„	„	0,074	„
8.	1,062	„	„	0,395	„	„	0,084	„

Danach gefunden in 100:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C.	10,60 —	10,58 —	11,18 —	10,32 —	11,04 —	10,64 —	10,99 —	10,30
H.	0,86 —	0,80 —	0,85 —	0,81 —	0,90 —	0,80 —	0,78 —	0,88

Die gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff lassen uns wieder im Ungewissen über die Formel des Salzes:

denn $C_8\ H_3\ O_5$ + 3 PbO giebt in 100: C 11,46
H 0,70

$C_8\ H_4\ O_6$, 3 PbO giebt in 100: C 11,20
H 0,92.

Die erste Formel giebt 78,45 Bleioxyd, die letztere 76,83 Bleioxyd, also wieder ein Unterschied von 1,62 Bleioxyd.

Der Bleioxydgehalt in diesem Salz zeigte sich nun, so oft es dargestellt ward, sehr wenig schwankend, nur einige Mal bekam ich weniger als 78 pC.

Das Bleioxyd ward theils als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, theils ward das Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches beim Verbrennen des Salzes zurückblieb, bestimmt.

0,422 S. g.	($0,199\ PbO + 0,1205\ Pb$)	$= 0,329\ PbO$	= 77,96 pC. PbO	
0,370 „ „	$0,394\ SO_3,\ PbO$		78,32 „	„
0,386 „ „	$0,30178\ PbO$		78,18 „	„
0,359 „ „	0,282		78,55 „	„
0,404 „ „	0,31908		78, 9 „	„
0,376 „ „	0,2959		78,69 „	„
0,229 „ „	$0,243\ SO_3,\ PbO$		78,06 „	„
0,415 „ „	$0,3273\ PbO$		78,80 „	„

Nach den Bleibestimmungen wäre also die Formel des Salzes $C_8\ H_3\ O_5,\ 3\ PbO$, aber hierzu passen die Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wenig, freilich kaum besser zu der andern Formel $= C_8\ H_4\ O_6,\ 3\ PbO$, und hiernach hätte man immer einen Ueberschufs von beiläufig 1,5 pC. Bleioxyd erhalten; dieser Ueberschufs liefse sich dann nur dadurch erklären, dafs man eine Einmengung eines noch basischeren Bleisalzes annimmt, eine solche Einmengung ist aber unwahrscheinlich wegen des gleichbleibenden Gehalts an Base; eher liefse sich eine Einmengung von basisch-essigsaurem Bleioxyd annehmen, dagegen möchte ich aber das Verhältnifs des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs anführen, diefs ist auf 8 Atom Kohlenstoff bei manchen Analysen 3½, in andern 4 Atom Wasserstoff, die Beobachtungsfehler geben aber bekanntlich einen Ueberschufs an Wasserstoff, von hygroskopischen Wasser herrührend, und einen Verlust an Kohlenstoff, so dafs, wenn wir diefs in Anschlag bringen, dadurch das Verhältnifs auf Seiten des Kohlenstoffs vergröfsert wird; in der Essigsäure ist aber das Verhältnifs der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen = 4 : 3 oder = 8 : 6. Ein Gehalt an essigsaurem Salz müfste also einen bedeutend gröfsern Ueberschufs an Wasserstoff gegeben haben. Das krystallisirte Salz, welches in wasserhaltigem Zustande die empirische Formel: $C_8\ H_5\ O_7 + 3\ PbO$ hat, wird vielleicht noch am besten Aufschlufs über die Zusammensetzung des trocknen Bleisalzes geben.

Ueberbasisch bernsteinsaures Bleioxyd.

Versetzt man eine Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak mit Bleiessig und gleichzeitig mit etwas Ammoniak, so bildet sich ein weifses, in Wasser unlösliches Salz, dieses gab bei 200° getrocknet, wobei es seine Farbe nicht geändert hatte, folgende Resultate:

2,367 Salz gab 0,598 CO_2 und 0,111 HO.

0,638 „ „ 0,530 Pb + PbO oder 0,54467 PbO.

Gefunden in 100:

C	6,99
H	0,52
O	7,12
PbO	85,37
	100,00.

Diefs entspricht am nächsten der Formel C_4 H_2 O_3, 2½ PbO minus ½ HO = C_8 H_3 O_5 + 5 PbO.

		in 100 Th.:
C_8	611,48 —	7,52
H_3	37,44 —	0,46
O_5	500,00 —	6,19
5 PbO	6972,50 —	85,83
	8121,42	100,00.

Bernsteinsaures Silberoxyd.

C_4 H_2 O_3, AgO.

Sowohl freie Bernsteinsäure, als ihre neutralen alkalischen Salze, fällen das salpetersaure Silberoxyd, es bildet sich ein weifses und lösliches Salz, welches, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bei 200° kein Wasser verliert, bei dieser hohen Temperatur verändert es aber seine Farbe.

1. 0,506 Salz gab 0,326 Silber
2. 0,438 „ „ 0,284 „
3. 0,505 „ bei 200° getrocknet, gab 0,328 Silber.

Berechnet $C_4 H_2 O_3, AgO$

	Berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Säure + Sauerstoff	— 35,10	— 35,58	— 35,16	— 35,05
Silber	— 64,90	— 64,42	— 64,84	— 64,95
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Aethyloxyd.

$C_4 H_2 O_3, C_4 H_5 O.$

D'Arcet stellte diese Verbindung nach Thénard's Vorschrift dar, durch Destillation eines Gemenges von Bernsteinsäure, Alkohol und Salzsäure; schneller bildete sich dieser Aether schon durch bloſses Digeriren und Abdampfen von Alkohol, Bernsteinsäure und Schwefelsäure, doch rasch und in gröſsen Quantäten erhält man wenigstens den rohen Aether, wenn man Bernsteinsäure mit Alkohol von beiläufig 95 pC. zusammenbringt, das Gemenge bis zum Sieden erhitzt, und dann Salzsäuregas durchleitet *), bis man beim Behandeln einer Probe mit Wasser erkennt, daſs sich hinlänglich Bernsteinäther gebildet hat. Die Reinigung des unreinen, durch Wasser abgeschiedenen Aethers bietet fast mehr Schwierigkeiten, ist wenigstens bedeutend langwieriger, als die Darstellung des Aethers selbst; die Destillation des unreinen Products über Bleioxyd, wie d'Arcet den Aether reinigte, ist nicht ganz zweckmäſsig, da immer ein Theil des Aethers dadurch zersetzt wird; durch zu langes Auswaschen mit Wasser verliert man viel Substanz, da der Aether nicht sehr unlöslich ist. Am besten habe ich gefunden, den rohen Aether

*) Um zu sehen, ob sich hier vielleicht zuerst Chloräthyl bildet, welches sich dann wieder mit Bernsteinsäure in bernsteinsaures Aethyloxyd und Salzsäure zerlegt, habe ich versucht, unmittelbar das Chloräthyl mit Bernsteinsäure zu zerlegen, doch erhielt ich bis jetzt auf diese Weise keinen Bernsteinäther. Bei passender Witterung werde ich die Versuche wiederholen.

auf dem Wasserbade etwas zu erwärmen, um geringe Mengen Chloräthyl zu verjagen, dann wurde die Flüssigkeit mit wenig kohlensaurem Natron und Wasser versetzt, und darauf 6 — 8 Mal mit reinem Wasser ausgewaschen, erwärmt, über Chlorcalcium getrocknet, und dann rectificirt; bei der Destillation ward derjenige Theil des Destillats für sich aufgefangen, der bei 214° überging. — Aus den Waschwassern läfst sich durch Destillation noch etwas Aether, und dann auch die unzersetzte Bernsteinsäure abscheiden.

Der reine Aether hat die von d'Arcet angegebenen Eigenschaften; seine Zusammensetzung entspricht der Formel = $C_4 H_2 O_3, C_4 H_5 O$.

	berechnet in 100		gefunden	
C_8	611,48	55,64	55,39	55,72
H_7	87,36	7,95	7,99	8,16
O_4	400,00	36,41	36,62	36,12
	1098,84	100,00	100,00	100,00.

0,292 Aether gaben nämlich 0,586 CO_2 und 0,210 HO
0,264 „ „ „ 0,532 „ „ 0,194 „

d'Arcet fand das spec. Gewicht des Aetherdampfes = 6,22; ich fand es = 6,30; beide Versuche stimmen mit der Rechnung, nach welcher das spec. Gewicht = 6,05 ist, wenn $C_4 H_2 O_3, C_4 H_5 O$ sich zu 2 Volum Dampf verdichtet haben.

8 Vol C = 6,7423
14 Vol H = 0,9632
4 Vol O = 4,4116

$$\frac{12,1171}{2} = 6,058$$

Bei meinem Versuch fand ich nämlich das Gewicht des Ballons mit trockner Luft = 44,634 bei 18,°5 u. 333''',3.

Ballon mit Dampf = 45,312 Gr. bei 254° u. 333''', 3.

Inhalt des Ballons = 225 Cub. Cent.

Demnach wiegt 1 Litre Dampf = 8,2068 Grm.

Ich habe vorhin erwähnt, dafs Bernsteinäther durch Bleioxyd zersetzt wird; folgendes sind meine Versuche darüber. Ich brachte bernsteinsaures Aethyloxyd *) von dessen Reinheit ich durch eine besonders defshalb vorgenommene Analyse überzeugt seyn konnte, mit frisch geglühtem wasserfreiem Bleioxyd zusammen. Das Bleioxyd war längere Zeit geglüht, ward dann nach dem Erkalten gewogen, darauf wurde es noch eine halbe Stunde geglüht, wie die Wägung zeigte, hatte es hiebei sein Gewicht nicht verändert, durfte also wohl als wasserfrei angenommen werden. Bringt man von diesem Bleioxyd zum Bernsteinäther, so löst sich Bleioxyd auf, die klare Flüssigkeit enthält 6 — 10 pC. Bleioxyd; ob vielleicht in Verbindung mit dem Bernsteinäther selbst? eine solche Verbindung zu isoliren ist mir nicht gelungen; erhitzt man die klare, bleihaltige Flüssigkeit, so sieht man bald eine Trübung eintreten, die immer zunimmt, und es setzt sich ein weifses Bleisalz ab; die Flüssigkeit fängt jetzt schon bei 100° an zu sieden, der Siedpunkt steigt allmälig aber fortwährend, wobei die Flüssigkeit stets im starken Sieden bleibt; der Siedpunkt steigt endlich bis auf 214°; unterbricht man jetzt die Destillation, digerirt den Rückstand wiederholt mit Bleioxyd, so sieht man beim Erwärmen der Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder alle angegebenen Erscheinungen eintreten, ein Niederschlagen eines Bleisalzes, Beginnen des Siedens bei 100° u. s. w.

Die unterhalb des Siedepunkts des reinen Bernsteinäthers

---

*) 0,272 Aether gab 0,546 CO_2 u. 0,196 HO
oder in 100 Th.:

C	55,50
H	8,00
O	36,50
	100,00.

übergegangenen Producte wurden der Elementaranalyse unterworfen; die bei verschiedenen Operationen übergegangenen Producte hatten eine ähnliche Zusammensetzung, insofern sie stets weniger Kohlenstoff, aber mehr Wasserstoff enthielten, als der Bernsteinäther.

1.	0,323	Substanz gab	0,608	CO_2	und	0,273	HO.
2.	0,350	„ „	0,690	„	„	0,274	„
3.	0,331	„ „	0,657	„	„	0,273	„
4.	0,301	„ „	0,601	„	„	0,251	„
5.	0,314	„ „	0,617	„	„	0,265	„
6.	0,308	„ „	0,600	„	„	0.234	„
7.	0,3095	„ „	0,601	„	„	0,231	„
8.	0,2845	„ „	0,549	„	„	0,225	„
9.	0,3155	„ „	0,610	„	„	0,253	„

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	51,75 —	54,5 —	54,58 —	54,90 —	54,03 —	53,56 —	53,39 —	53,05 —	53,16
H	9,39 —	8,7 —	9,16 —	9,27 —	9,37 —	8,44 —	8,29 —	8,78 —	8,90

Die analysirten Flüssigkeiten sind meistens Producte verschiedener Destillation, Producte, welche zwischen 100° und 210° überdestillirten; ich habe öfters die Analysen desselben Products wiederholt, um mich zu überzeugen, dafs die Verbrennung richtige Resultate geliefert hatte; überdiefs war nicht daran zu denken, dafs die Flüssigkeit reiner Bernsteinäther war, die Differenzen sind zu bedeutend, als dafs sie Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Die verschiedenen unter 200° erhaltenen Destillationsproducte des Bernsteinäthers mit Bleioxyd wurden zusammengebracht und für sich behutsam destillirt, so dafs man das bei verschiedenen Temperaturen Uebergehende gesondert auffangen konnte. Es ging zuerst bei 100° ein dünnflüssiges Liquidum über, welches einen deutlichen, aber schwachen Geruch nach Bernsteinäther zeigte, beim Erwärmen aber einen deutlichen und unverkennbaren Geruch nach Alkohol entwickelte; diese Flüssigkeit war in jedem Verhältnifs, mit Wasser sowohl, wie

mit Aether mengbar, und es konnte also kein Zweifel darüber seyn, dafs dieselbe Alkohol enthielt. Nachdem diese an Alkohol reiche Flüssigkeit übergegangen war, kam eine andere Flüssigkeit, die beim Erwärmen noch einen schwächern Geruch nach Alkohol zeigte, sich wohl mit Aether oder Alkohol, aber nicht mit Wasser mengen liefs. Diese Flüssigkeit zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie die ursprünglich angewandte. Von 100° bis 200° stieg nun die Temperatur ziemlich rasch, so dafs man Flüssigkeiten, welche innerhalb bedeutender Temperaturdifferenzen übergingen, zusammen auffangen mufste, da überhaupt die Menge der ganzen Flüssigkeit nicht sehr bedeutend war. Etwas über 200° blieb die Temperatur eine kurze Zeit mehr stationär, als früher, und ich konnte hier wenigstens einige Analysen von dieser Flüssigkeit erhalten.

1. 0,3205 gab 0,580 CO_2 und 0,244 HO
2. 0, 400 „ 0,305 „ „ 0,703 „
3. Das Product einer dritten Destillation gab von 0,387 Flüssigkeit 0,682 CO_2 und 0,294 HO.

Diefs giebt in 100:

	I.		II.		III.
C	49,75	—	48,59	—	48,72
H	8,45	—	8,47	—	8,44
O	41,80	—	42,94	—	42,84
	100,00		100,00		100,00.

Diese Flüssigkeit enthält, in Beziehung zum Bernsteinäther, einen Ueberschufs von Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar im Gewichtsverhältnifs von 1 : 8, also zu gleichen Aequivalenten wie im Wasser. Nimmt man auf 4 $(C_4 H_2 O_3, C_4 H_5 O)$ 5 HO, so hat man $C_{32} H_{33} O_{21}$, oder in 100 Theilen:

C	49,33
H	8,30
O	42,37
	100,00.

Man sieht, der Zusammensetzung nach kann diefs Destillat ein Gemenge von Bernsteinäther und Wasser seyn; ob es diefs wirklich ist, mufste sein Verhalten zu Chlorcalcium zeigen; in die noch übrige Flüssigkeit ward etwas Chlorcalcium gebracht, und einige Tage damit in Berührung gelassen.

0,264 von dem mit Chlorcalcium behandelten Aether gab 0,527 CO_2 und 0,194 HO.

Diefs giebt in 100:

C 55,2
H 8,1
O 36,7
100,0.

Der reine Bernsteinäther enthält in 100: C 55,6
H 7,9.

Hiernach kann es wohl nicht bezweifelt werden, dafs die Destillationsproducte des *wasserfreien* Bernsteinäthers über *wasserfreies* Bleioxyd, Alkohol und etwas Wasser enthielten; und hiermit stimmen auch die Analysen der verschiedenen Destillate, obgleich sie untereinander etwas abweichen, überein, alle lassen sich ansehen, als Gemenge von Bernsteinäther mit Alkohol und meistens etwas Wasser.

z. B. 4 (C_4 H_2 O, C_4 H_5 O) + 2 C_4 H_6 O_2 + 3 HO giebt in 100: C 51,87
H 9,10.

2 (C_4 H_2 O_3, C_4 H_5 O) + C_4 H_6 O_2 giebt in 100: C 55,02
H 8,98.

5 (C_8 H_7 O_4) + 3 (C_4 H_6 O_2) + HO enthält in 100: 54,09 C
9,17 H.

7 (C_8 H_7 O_4) + C_4 H_6 O_2 + 2 HO enthält in 100: 53,9 C
8,3 H.

4 (C_8 H_7 O_4) + C_4 H_6 O_2 + HO giebt in 100: 53,5 C
8,6 H.

Diese Rechnungen sollen nur zeigen, dafs die erhaltenen Destillationsproducte ihrer Zusammensetzung nach Gemenge von Alkohol, Aether und Wasser seyn können.

Zersetzungsproduct des Bernsteinäthers.

Bringt man mittelst Chlorcalcium vollkommen getrocknetes bernsteinsaures Aethyloxyd mit Kalium oder Natrium in Berührung, so wird das Metall oxydirt, die Aethylverbindung zersetzt. Diese Zersetzung geht mit Kalium bei gewöhnlicher Temperatur leichter vor sich, als mit Natrium, die Einwirkung beginnt augenblicklich, es entwickelt sich ein brennbares Gas, welches sich wie Wasserstoff verhält. Durch gelinde Erwärmung wird die Einwirkung verstärkt und sehr beschleunigt; die Masse erwärmt sich von selbst sehr stark, und man mufs sich defshalb hüten, im Anfang weiter als bis zu 30° bis 40° erhitzen; bei der lebhaften Reaction zeigt sich noch ein eigenthümlicher, stechender Geruch; bei zu lebhafter gegenseitiger Einwirkung wird die Masse leicht aus dem Glase geschleudert.

Hat man hinlänglich Kalium zugesetzt, so wird die Masse beim Erkalten steif und zähe, und die Farbe der Masse ist braun; diese Farbe rührt, wie mir scheint, von secundären Zersetzungsproducten her, doch habe ich das Braunwerden der Masse nie ganz vermeiden können. — Setzt man der Masse Wasser zu, und erwärmt dann rasch bis zum Sieden, so erhält man eine in der Wärme klare, gelbe Flüssigkeit, auf welcher eine ölartige, hellgelbe Schichte schwimmt; doch scheint es mir wesentlich, nicht zu lange die Wärme einwirken zu lassen. Die Flüssigkeit gesteht nun beim Erkalten zu einer weichen, breiartigen Masse; durch ein Filtrum trennt man die Flüssigkeit von einer gelben, krystallinischen Masse und wascht den Rückstand mit Wasser aus. Die Flüssigkeit ist stark gelb, reagirt alkalisch, und enthält bernsteinsaures Kali. Der auf dem Filter zurückgebliebene, schwach-gelbliche Rückstand, wird durch mehrmaliges

Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Die krystallinische Masse ist jetzt weifs, mit einem schwachen Stich in's Gelbliche, zeigt einen schönen Atlasglanz, und ist sehr voluminös.

Die Menge dieses Products wechselte, und besonders bei Anwendung von Natrium, wo eine stärkere Wärme angewendet werden mufste, erhielt ich nur sehr wenig davon, und ich glaube, dafs es hier durch das überschüssige Alkali zersetzt wurde.

Mit Kalium erhielt ich von 100 Theilen Bernsteinäther zwischen 5 und 10 Theile des krystallinischen Products.

Dieser Körper enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, er schmilzt bei 133°, und sublimirt vollständig bei 206°.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,396	Substanz	gab	0,806	CO_2	und	0,224 HO
0,239	„	„	0,488	„	„	0,133 „
0,326	„	„	0,667	„	„	0,191 „

Auf 100 berechnet erhält man:

	I.		II.		III.
C	56,28	—	56,45	—	56,57
H	6,28	—	6,18	—	6,50
O	37,44	—	37,37	—	36,93
	100,00		100,00		100,00.

Der einfachste Ausdruck nach Atomen ist dafür $= C_6 H_4 O_3$.

Berechnet hiernach, hätte man erhalten sollen:

			in 100:
C_6	458,61	—	56,72
H_4	49,92	—	6,17
O_3	300,00	—	37,11
	808,53		100,00.

In seinen Eigenschaften zeigt diese Verbindung sich analog den Aethyloxydverbindungen, sie löst sich nicht oder kaum im Wasser; Alkohol löst sie leicht, besonders in der Wärme, kalter Aether löst sie in jedem Verhältnifs.

Durch Erhitzen mit Alkalien wird dieses Product zersetzt, es

entweicht Alkohol, welcher leicht durch den Geruch zu erkennen ist, und man erhält eine gelbe Lösung, ähnlich derjenigen, welche man im Anfange erhielt, als man die durch Einwirkung des Kaliums auf Bernsteinäther entstandene Masse mit Wasser behandelt hatte. Diese Lösung enthielt bernsteinsaures Kali. Beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure und Alkohol und Abdampfen der Lösung, bildeten sich gelblich gefärbte Krystalle, welche alle Eigenschaften der Bernsteinsäure zeigten, besonders auch den auffallenden und charakteristischen Geruch beim Verdampfen auf Platinblech. Um allen Zweifel zu heben, machte ich eine Elementaranalyse der ungereinigten Krystalle, denn sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, war die Quantität zu unbedeutend.

0,249 der Krystalle gab 0,370 CO_2 und 0,119 HO.

Das ist in 100:

C	41,09
H	5,31
N	53,60
	100,00.

Die Bernsteinsäure enthält in 100: C 41,14
H 5,03.

Hiernach kann also kein Zweifel seyn, dafs sich Berstein-säure gebildet hat aus $C_8\ H_3\ O_5$; ihre Bildung durch Aufnahme von Wasser ist einfach, denn

$$C_8\ H_3\ O_5 + 3\ HO + 2\ (C_4\ H_2\ O_3 + HO).$$

Die wahrscheinliche Formel des krystallisirten Products ist daher wohl: $C_8\ H_3\ O_5 + C_4\ H_5\ O$, d. i. $= C_{12}\ H_8\ O_6 = 2\ (C_6\ H_4\ O_3)$.

Wegen Mangel an dem nöthigen Material konnte ich mir bis jetzt nicht mehr von diesem Producte darstellen, ich behalte mir vor, die Untersuchung dieses Körpers diesen Winter wieder aufzunehmen, und hoffe sie dann bald zu beendigen.

Mit Ammoniak bildet dieses Product einen hochgelben, in Nadeln krystallisirenden Körper.

Bernsteinsaures Methyloxyd.

Diese Verbindung erhielt ich auf gleiche Weise, wie die Aethyloxydverbindung, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine heifse Lösung von Bernsteinsäure in Holzgeist.

Bei der mittleren Temperatur eines geheizten Zimmers im Winter war diese Verbindung fest und krystallisirt, bei 20° schmilzt sie, und erstarrt dann etwas unter 16°; sie ist in Wasser kaum löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, sie siedet bei 198°. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 20° = 1,1179.

Die Zusammensetzung der Verbindung = $C_4\ H_2\ O_3 + C_2\ H_3\ O$.

		in 100:
C_6	458,61 —	49,79
H_5	62,40 —	6,77
O_4	400,00 —	43,44
	921,01	100,00.

1. 0,373 Substanz gab 0,666 CO_2 und 0,233 HO
2. 0,426 „ „ 0,7555 „ „ 0,264 „
3. 0,4345 „ „ 0,778 „ „ 0,264 „

Bei der Destillation ging der letzte Theil der Flüssigkeit bei 200° über: diese Flüssigkeit ward besonders analysirt, sie gab von:

4. 0,338 Substanz 0,602 CO_2 und 0,217 HO.

Diefs macht nun in 100:

	I.	II.	III.	IV.
C	49,38 —	49,00 —	49,51 —	49,24
H	6,94 —	6,88 —	6,75 —	7,13
O	43,68 —	44,12 —	43,74 —	43,63
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der specifischen Gewichtsbestimmung des Dampfs vom bernsteinsauren Methyloxyd fand man dasselbe = 5,24; berechnet man $C_4\ H_2\ O_3 + C_2\ H_3\ O$ zu 2 Volumina, so erhält man es zu 5,077.

Nämlich 6	Vol	C	5,056
10	„	H	0,688
4	„	O	4,410
			10,154

$$\frac{10{,}154}{2} = 5{,}077.$$

Bei dem Versuch wog der Ballon mit Luft 34,502.
Thermometer 18°,5. Barometer 333''',3
Ballon mit Dampf 35,057 bei 241° und 333''',3.
Gewicht eines Liter Dampf bei 0° und 28'' = 6,821 Grm.

Succinamid.

$C_4\ H_2\ O_2,\ N\,H_2.$

d'Arcet gab diesen Namen einer andern Verbindung, da er diesen Körper nicht kannte.

Diese Verbindung erhielt ich durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Bernsteinäther; beim öfterem Umschütteln bildete sich bald ein weifser Bodensatz, dessen Quantität in einigen Tagen noch zunahm. d'Arcet hatte schon die Bildung dieses Körpers bemerkt, ihn aber für eine dem Oxamethan entsprechende Verbindung gehalten. — Der auf die erwähnte Weise erhaltene Niederschlag ward mit Alkohol ausgewaschen, um allen Bernsteinäther zu entfernen, dann in kochendem Wasser gelöst, woraus er beim Erkalten in grofser Menge krystallisirt, in Nadeln, welche beim Erwärmen bis 100° kein Wasser mehr verlieren. Diese Krystalle lösen sich in 9 Theilen Wasser von 100° (genauer in 8,9); aber nur in 220 Theilen von 15°. In absolutem Alkohol ist das Succinamid so gut wie unlöslich, leichter löst es sich in wasserhaltigem; in Aether ist es unlöslich.

Die Analyse gab:

0,293 Subst. gab 0,442 CO_2 und 0,184 HO
0,276 „ „ 0,416 „ „ 0,175 „
0,423 „ „ 80,5 C. C. Stickgas bei 0° u. 336'''.

Bei einer qualitativen Bestimmung des Stickstoffgases war 1323 Volumina CO_2 auf 338 Volumina N gefunden, diefs Verhältnifs ist genau genug = CO_2 : N = 4 : 1.

Hiernach ist die einfachste Formel für dieses Amid = C_4 H_2 O_2, NH_2.

	berechnet in 100 Th.		gefunden	
C_4	305,74 —	41,72 —	41,71 —	41,67
H_4	49,92 —	6,81 —	6,97 —	7,04
O_2	200,00 —	27,31 —	27,20 —	27,16
N	177,04 —	24,16 —	24,12 —	24,13
	732,70	100,00	100,00	100,00.

Die Bildung dieses Körpers aus Bernsteinäther und Ammoniak ist vollkommen analog der Bildung des Oxamids und Oxaläther. Erhitzt man das Succinamid rasch bis 300°, so schmilzt es, färbt sich hierbei wenig braun; unterbricht man das Erhitzen, sobald die Masse geschmolzen ist, so zeigt sich beim Auflösen in Wasser, dafs die rückständige Masse das unveränderte Succinamid enthält. Erhitzt man das Succinamid langsam bis gegen 200°, hält es dann einige Zeit bei dieser Temperatur, so beginnt schnell die Entwickelung von Ammoniak in grofser Menge; läfst man später allmälig die Temperatur steigen, so sublimirt endlich eine weifse Masse über und wenig Kohle bleibt in der Retorte. Das Sublimat ist Bisuccinamid, welches zuweilen ein wenig sauer reagirt. Es ward aufgelöst und krystallisirt, und war jetzt vollkommen rein.

1,235 der Krystalle verloren 0,178 Wasser.

0,275 der getrockneten Krystalle gaben 0,481 CO_2 und 0,129 HO.

gefunden	das Bisuccinamid enthält nach der Rechnung
C 48,36	C 48,88
H 5,21	H 4,99.

Das Succinamid enthält genau die Bestandtheile von Bisuccinamid und Ammoniak, und diefs erklärt die Zerlegung desselben in der Wärme:

$$2\,(C_4\,H_4\,O_2\,N) = C_8\,H_3\,O_4\,NH_2 + NH_3.$$

Bisuccinamid.

$$C_8\,H_3\,O_4 + NH_2 \text{ oder } C_4\,H^3/_2\,O_2,\,N^1/_2\,H.$$

Diese Verbindung hat bekanntlich d'Arcet entdeckt, er stellte sie dar durch Erhitzen von wasserfreier Bernsteinsäure $C_4\,H_2\,O_3$, in trocknem Ammoniakgas. Die Formel, welche er annimmt $= C_4\,H^3/_2\,O_2 + N^1/_2\,H$, müssen wir wohl verdoppeln, um keine halben Aequivalente zu haben.

Das Bisuccinamid schmilzt bei 210°.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nun nicht nöthig, wie d'Arcet es angiebt, das Ammoniakgas zu trocknen; erhitzt man Bernsteinsäure bis 180° und leitet Ammoniakgas in die geschmolzene Säure, so erhält man durch Umkrystallisiren des Sublimats auch diefs Amid. Am einfachsten stellt man es aber der, wenn man eine Lösung der Bernsteinsäure mit Ammoniak neutralisirt, die Masse zur Trockne abdampft und dann sublimirt, Ammoniak und Wasser gehen zuerst fort, es sublimirt Bisuccinamid und wenig Bernsteinsäure, durch Umkrystallisiren entfernt man die letztere.

0,690 der Krystalle verloren schon weit unter 100° = 0,110 Wasser.

0,3685 der getrockneten Krystalle gab 0,690 CO_2 u. 0,186 HO.

0,371 der getrockneten Krystalle gab 0,659 CO_2 u. 0,178 HO.

0,416 der getrockn. Krystalle gab 48 Stickgas bei 0° u. 336'''.

Berechnet $C_8\ H_5\ O_4,\ NH_2$

	in 100		gefunden	
C_8	611,48 —	48,88 —	49,10 —	48,84
H_5	62,40 —	4,99 —	5,30 —	5,33
O_4	400,00 —	31,98 —	30,98 —	31,21
N	177,04 —	14,15 —	14,62 —	14,62
	1250,92	100,00	100,00	100,00.

Die Krystalle enthalten dann 2 Aeq. Krystallwasser. Die Bildung des Bisuccinamids aus saurem bernsteinsaurem Ammoniak erklärt sich durch Ausscheidung von Wasser.

$$2\ C_4\ H_2\ O_3,\ NH_3 = C_8\ H_4\ O_6 + NH_3 = C_8\ H_3\ O_4,\ NH_2 + 2\ HO.$$

Aus den Elementen der Säure mufs hier also Wasser abgeschieden seyn, während ein Theil Wasser aus dem Wasserstoff des Ammoniaks und dem Sauerstoff der Säure gebildet ward. Hinsichtlich der Entstehung nähert sich das Bissuccinamid der Oxaminsäure von Balard, diese entsteht aus dem sauren oxalsauren Ammoniak, und ihre Entstehung unterscheidet sich von der des Succinamids nur dadurch, dafs hierbei kein Wasser aus den Elementen der Säure abgeschieden wird.

$$2\ (C_2\ O_3 + HO),\ NH_3 = C_4\ H_2\ O_8 + NH_3 = C_4HO_6,\ NH_2 + 2\ HO.$$

$C_4\ H_3\ O_6\ N$ ist Balard's Oxaminsäure; diese Säure verbindet sich mit Basen, solche Verbindungen sind von dem Bisuccinamid noch nicht bekannt. Ich stellte nun verschiedenartige Versuche an, um solche Verbindungen hervorzubringen. In der wässerigen concentrirten Lösung des Bisuccinamids brachten die verschiedenen Metallsalze keinen Niederschlag hervor, nur Silberlösung bewirkte bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak eine schwache Trübung.

Die wässerige Lösung des Bisuccinamids löst das Bleioxyd in grofser Menge auf, schon beim Digeriren, noch leichter beim Aufkochen; hierbei entwickelt sich keine Spur Ammoniak,

wenn man das Kochen nicht zu lange fortsetzt, was unnöthig ist, da das Blei sich schnell löst; dampft man die Lösung in der Wärme ein, so entwickelt sich bald etwas Ammoniak, und es scheiden sich weifse Flitterchen, wahrscheinlich von bernsteinsaurem Bleioxyd, ab. Beim Abdampfen unter der Luftpumpe bildet sich eine sehr zähe Masse, welche nur langsam vollkommen austrocknet, ohne die geringste Tendenz zur Krystallisation zu zeigen. Die trockne Masse schmilzt unter 100° zu einer klaren Masse, ohne an Gewicht dabei zu verlieren; sie zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an, und löst sich vollkommen leicht in Wasser auf; Alkohol fällt die Lösung, es bildet sich eine zähe klare Masse, eine concentrirte Lösung von Bisuccinamid-Bleioxyd in Wasser.

Diese Bleioxydverbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,648 Substanz gab 0,507 SO_3, PbO
2. 0,4885 „ „ 0,385 „ „
3. 0,480 „ „ 0,27715 PbO
1. 0,718 „ „ 0,485 CO_2 und 0,165 HO
2. 0,816 „ „ 0,554 „ „ 0,190 „
1. 0,729 „ „ 30,05 C.C. N von 0° u. 336‴.

Hiernach berechnet sich in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	18,69	18,57	
H	2,58	2,55	
O	15,95	15,91	
N	5,23	5,23	
PbO	57,55	57,74	57,9.
	100,00	100,00.	

Hiernach berechnet sich die Formel 3 Aeq. Bisuccinamid + 4 Aeq. Bleioxyd + 3 Aeq. Wasser 3 (C_8 H_5 O_4 N + HO) + 4 PbO.

		in 100
C_{24}	1820,50 —	18,85
H_{18}	224,63 —	2,32
O_{15}	1500,00 —	15,56
N_{3}	531,12 —	5,50
4 PbO	5578,00 —	57,77
	9654,25	100,00.

Um mich zu überzeugen, dafs die Menge des vom Bisuccinamid gelösten Bleioxyds constant bleibt, habe ich noch drei Quantitäten dieser Verbindung dargestellt, die Lösung zuerst im Wasserbade eingedampft, bis sich etwas Ammoniak entwickelte, darauf die Verbindung über Schwefelsäure im Vacuum vollkommen ausgetrocknet.

Ich erhielt von den drei verschiedenen Massen folgende Bleimengen:

1. 0,590 der Verbindung gab 0,332 Pb + PbO oder 0,347 PbO = 58,88 pC. Bleioxyd.
2. 0,518 Substanz gab 0,3054 Bleioxyd = 58,9 pC. PbO
3. 0,615 „ „ 0,3559 „ = 57,8 „ „

Der geringe Ueberschufs von Bleioxyd rührt hier von einer angefangenen Zersetzung der Masse her, denn es hatte sich eine Spur Ammoniak entwickelt, und die Masse löste sich nicht mehr ganz klar in Wasser auf.

Durch Kohlensäure wird die Verbindung schon zersetzt, es fällt kohlensaures Blei nieder, doch kann nicht alles Bleioxyd auf diese Weise ausgefällt werden, ein Theil bleibt in der Lösung zurück.

Die durch Kohlensäure vollkommen gefällte Lösung, unter der Luftpumpe abgedampft, giebt eine weifse, perzellanartige, unter 100° schmelzbare Masse.

0,533 dieser Substanz gab 0,2058 Pb + PbO oder 0,214 PbO = 40,15 pC.

Hiernach wäre sie 3 (C_8 H_5 O_4 N + HO) + 2 PbO.

Auch Baryt scheint eine ähnliche Verbindung mit dem Bisuccinamid zu bilden, aus welcher durch Kohlensäure nur ein Theil des Baryts gefällt wird; die durch Kohlensäure vollkommen gefällte Lösung zeigte mit Schwefelsäure noch einen starken Gehalt an Baryt.

Von kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Blei werden durch ein mehrmaliges Aufkochen mit Bisuccinamid wenig gelöst, das Filtrat zeigte nur eine sehr schwache Reaction auf Baryt oder Blei; digerirt man aber das kohlensaure Bleioxyd mit der Lösung des Bisuccinamids längere Zeit auf dem Wasserbade, so löst Blei sich in reichlicher Menge auf, und es ist nicht zu bezweifeln, dafs sich hier dieselbe Verbindung bildet, wie beim Behandeln der Lösung von Bisuccinamid-Bleioxyd mit Kohlensäure.

2. *Die Constitution der Bernsteinsäure.*

Nach den genauen Untersuchungen d'Arcet's hat man C_4 H_2 O_3 als den Ausdruck für 1 Aequivalent der wasserfreien Bernsteinsäure angenommen; die Bernsteinsäure ist hiernach eine einbasische Säure; hierbei zeigt sie nun das Eigenthümliche, dafs sie sich in der wasserfreien Form, wie sie in ihren Verbindungen enthalten ist, auch im isolirten Zustande darstellen läfst, das basische Wasser läfst sich bei dieser Säure schon durch blofses Erhitzen abscheiden, was bei den andern Säuren bekanntlich meistens nicht der Fall ist. Auch die Weinsäure bietet etwas Aehnliches dar, insofern bekanntlich durch Erhitzen das basische Wasser derselben auch eliminirt werden kann, aber Fremy hat später nachgewiesen, dafs sich hierbei zwei von der Weinsäure durchaus verschiedene Säuren bilden, welche aber durch Aufnahme von Wasser wieder in Weinsäure zurückgehen können.

Die wie die Bernsteinsäure flüchtige Benzoësäure verhält sich verschieden, durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphor-

säure läfst sie sich nicht in wasserfreier Form $= C_{14}\ H_5\ O_3$ erhalten.

Nach der Gesammtheit der von mir erhaltenen und der früher bekannten Thatsachen glaube ich die Folgerung ableiten zu können, dafs d'Arcet's Säure $C_4\ H_2\ O_3$ noch Wasser enthält, und zwar $\frac{1}{2}$ Aequivalent, und dafs die wasserfreie Bernsteinsäure, wie sie in ihren Verbindungen vorhanden ist, $C_4\ H_2\ O_3$ minus $\frac{1}{2}$ HO oder richtiger 2 $C_4\ H_2\ O_3$ minus $HO = C_8\ H_3\ O_5$ ist, und diese Formel wird dann 1 Aeq. wasserfreie Säure ausdrücken.

Diese Ansicht möchte ich hauptsächlich aus der Zusammensetzung und dem Verhalten folgender Verbindungen ableiten:

1) der Bernsteinunterschwefelsäure und ihrer Salze;

2) des Bisuccinamids;

3) des basisch-bernsteinsauren Bleioxyds;

4) des bernsteinsauren Aethyloxyds.

In meiner Abhandlung über die Bernsteinunterschwefelsäure habe ich zu zeigen gesucht, dafs nicht $C_4\ H_2\ O_3$, sondern $C_8\ H_3\ O_5$ das Radical der Säure sey, welches sich mit 2 Aeq. SO_3 unter Wasserbildung zu $C_8\ H_2\ O_5 + S_2\ O_5$ vereinigt. Diese Ansicht schien mir die einfachste, danach ist die Bildung dieser Doppelsäure und ihr Verhalten analog der entsprechenden Benzoëunterschwefelsäure; diese Ansicht schien mir aber auch die einzige mit den erhaltenen Resultaten übereinstimmende zu seyn.

Bei Anführung meiner Arbeit über diese Doppelsäure nimmt Berzelius (22. Jahresbericht S. 250) es für wahrscheinlicher, dafs die wasserfreie Säure $C_8\ H_3\ O_5 + 2\ SO_3$ sey, und nicht $C_8\ H_2\ O_5 + S_2\ O_5$, wie ich es annahm; abgesehen von der *hier* gleichgültigen Frage, ob Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure in der Verbindung sey, handelt es sich hierbei, in der empirischen Formel, um 1 Aeq. Wasser, welches nach Berzelius Ansicht *mehr* in den Verbindungen enthalten ist, als ich

annahm; Berzelius stützt seine Ansicht auf die Zusammensetzung des Bleisalzes, das mir bei 100° getrocknet im Mittel folgende procentische Zusammensetzung gab:

C	7,816
H	0,498
PbO	73,269.

Die berechnete Zusammensetzung, nach der von mir abgeleiteten Formel $C_4 H_2 O_3 + S_2 O_5$, 4 PbO, ist in 100:

C	8,027
H	0,328
PbO	73,233.

Der Kohlenstoff des Versuchs ist um 0,19 geringer, als die Rechnung es giebt, dagegen gab die Analyse einen Ueberschufs von 0,17 pC. Wasserstoff, beide Differenzen sind nicht gröfser, als die gewöhnlichen des Versuchs und der Berechnung, sie sind bei den meisten Analysen dieselben.

Berzelius leitet nun aus den von mir angegebenen Zahlen für das Bleisalz die Formel $C_8 H_3 O_3 + 2 SO_3$, 4 PbO ab, diese Formel giebt für 100 Salz:

C	7,91
H	0,40
PbO	72,16.

Man sieht, in den beiden Berechnungen ist die Differenz des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs so gering, dafs die Beobachtungsfehler gröfser sind; durch Bestimmung des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs ist also kaum zu ermitteln, welche Formel die richtigere sey; dagegen differirt das Bleioxyd nach beiden Berechnungen um mehr als 1 pC.; ich erhielt nun aber stets über 73 pC. Bleioxyd, und zwar nicht Einmal, sondern bei mehr als 10 Bleibestimmungen, wobei die Salze zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren; das Bleioxyd läfst sich aber hier als schwefelsaures Bleioxyd doch so genau bestimmen, dafs kein Beobachtungsfehler statuirt werden kann, welcher 1,5 pC. Ueber-

schufs giebt; ein Verlust wäre eher zu begreifen; eine Einmengung von neutralem essigsaurem, oder bernsteinsaurem Bleioxyd würde einen Verlust an Bleioxyd herbeigeführt haben, von einer Einmengung von basisch essigsaurem Bleioxyd kann aber wohl nicht die Rede hier seyn, da die Lösung des kaum neutralen Ammoniaksalzes mit *neutralem* essigsaurem Blei gefällt wurde. Aus diesem Grunde sehe ich auch diefs Salz mit 4 Aeq. PbO als das neutrale Salz an, während ich das aus der freien Säure durch essigsaures Bleioxyd gefällte Salz mit 3 Aeq. PbO als ein saures Salz annahm. Ich glaube defshalb, dafs $C_8 H_3 O_3$ sich mit 2 SO_3 unter Ausscheidung von HO zu $C_8 H_2 O_3$, $S_2 O_5$ verbindet, genau wie die Benzoësäure $C_{14} H_5 O_3$ unter gleichen Umständen $C_{14} H_4 O_3 + S_2 O_5$ bildet.

Die Zusammensetzung des Oxamids, des Benzamids u. s. w., ist eine solche, dafs sie betrachtet werden können als wasserfreie Säure plus wasserfreiem Ammoniak = NH_3 minus HO, dieses aus dem Sauerstoffe der Säure und dem Wasserstoffe des Ammoniaks gebildet. Unter passenden Umständen schon bei 200°, zerlegen diese Amide sich mit Wasser in der Art, dafs der Wasserstoff desselben das Ammoniak, der Sauerstoff aber die Säure restituirt.

Bildet sich nun das Bisuccinamid *) aus 2 $C_4 H_2 O_3 = C_8 H_4 O_6$ (als der wasserfreien Säure) plus NH_3, so entsteht $C_8 H_3 O_4 + NH_2$ und 2 Aeq. Wasser; eins, wie gewöhnlich aus dem Sauerstoff der Säure und dem Wasserstoff des Ammoniaks, das zweite Aeq. Wasser aber aus den Elementen der Säure selbst abgeschieden.

Wird dies Bisuccinamid mittelst Alkalien oder Säuren bei Gegenwart von Wasser zerlegt, so bildet sich wieder Bernsteinsäure (hiervon habe ich mich durch den Versuch überzeugt),

*) Jedenfalls müssen wir das Bisuccinamid mit $C_8 H_3 O_4$, NH_2 und nicht als $C_4 H^3/_2 O_2$, $N^1/_2 H$ bezeichnen, da wir doch keine halben Aequivalente N und H annehmen können.

wo C_8 H_3 O_4 dann Sauerstoff und die Elemente des Wassers wieder aufnimmt. Danach tritt nun das Bisuccinamid ganz aus der Reihe der übrigen Amide heraus.

Bildet sich dieses Amid wirklich aus C_8 H_4 O_6, wobei sich also die Elemente des Wassers aus der Säure abscheiden, so steht das Bisuccinamid zur Bernsteinsäure der Zusammensetzung nach in demselben Verhältnisse, wie das Fumaramid *) zur Aepfelsäure, aus der es mittelbar gebildet wird; aber das Fumaramid bildet bei der Zersetzung keine Aepfelsäure wieder, sondern Fumarsäure, es nimmt die Elemente des abgeschiedenen Wassers nicht wieder in das Radical auf. Es ist daher bei der Bernsteinsäure auch wahrscheinlicher, dafs die Elemente des abgeschiedenen Wassers nicht zum Radical der Säure gehörten, sondern als abscheidbares Wasser vorhanden waren, wie auch z. B. das Wasser, welches bei 300° aus dem citronsauren Natron fortgeht.

Dann ist also C_8 H_3 O_5 die wasserfreie Säure, welche sich bei der Bildung des Amids mit Ammoniak auf die gewöhnliche Weise zerlegt. C_8 H_3 O_5 und NH_3 = C_8 H_3 O_4, NH_2 und HO. Die Zerlegung dieses Amids mit Wasser ist auch dann wieder dieselbe, wie beim Oxamid u. a.

$$C_8\ H_3\ O_4,\ NH_2 \text{ und } HO = C_8\ H_3\ O_5 \text{ und } NH_3.$$

Die basisch-bernsteinsauren Bleioxydsalze enthalten wahrscheinlich auch nicht C_4 H_2 O_3, sondern nur C_8 H_3 O_5; doch ist es noch weniger, als beim bernsteinunterschwefelsauren Bleioxyd, durch die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs nachzuweisen, ob die Formel C_8 H_3 O_5, 3 PbO oder C_8 H_4 O_6,

*) Hagen, diese Annalen Bd. XXXVIII. p. 255:
Die wasserfreie Aepfelsäure = C_4 H_2 O_4.
Fumaramid daraus = C_4 HO_2, NH_2.
Die wasserfreie Bernsteinsäure = C_4 H_2 O_3 oder C_8 H_4 O_6.
Bisuccinamid = C_8 H_3 O_4, NH_2.

3 PbO die richtigere sey, die Bleibestimmung giebt beim bernsteinsauren Blei keinen so sichern Anhaltspunkt, wie beim bernsteinunterschwefelsauren Blei, weil bei diesem basischen Salz die Einmengung eines andern basischen Salzes nicht unmöglich ist, und so haben Beweise aus diesem Salze abgeleitet, weniger Zuläfsigkeit.

Das bernsteinsaure Aethyloxyd spricht nun hauptsächlich, und am directesten, meiner Meinung nach, für die Ansicht, dafs in $C_4\ H_2\ O_3$ noch abscheidbares Wasser enthalten ist, ohne dafs *das Radikal* der Säure dadurch verändert wird.

Bei Behandlung des Bernsteinäthers mit Bleioxyd bildet sich theils Alkohol, theils Wasser, welches als solches fortgeht; das Wasser kann sich wohl nicht aus den Elementen des Aethyloxyds $C_4\ H_5\ O$ abgeschieden haben, sondern es kann nur aus der Säure $C_4\ H_2\ O_3$ gebildet, oder vielmehr nur daraus abgeschieden seyn, denn es bilden sich keine weiteren Zersetzungsproducte, als nur das bernsteinsaure Bleioxyd, dessen Zusammensetzung weiter unten angegeben werden soll.

Nehmen wir $C_8\ H_3\ O_5$ statt $C_4\ H_2\ O_3$ für 1 Aeq. der wasserfreien Säure, so ist auch das Aequivalent des bernsteinsauren Aethyloxyds, des Methyloxyds, und das der wasserfreien Säure d'Arcet's das doppelte; und man hat in 1 Aequivalent der angeführten Körper je 4 Volumina, das bei weitem am häufigsten sich zeigende Verhältnifs zwischen Aequivalentenzahl und spec. Gewicht des Dampfs der Körper, während man nach der alten Aequivalentenzahl der Säure je 2 Volumina in einem Aeq. der Verbindung hatte.

Nach allen angeführten Gründen wäre demnach $C_8\ H_3\ O_5$ die wasserfreie Verbindung, die hypothetisch trockne Säure,

---

*) Cahours Compt. rend. Bd. XVII. p. 206 und diese Annalen Bd. XLVII S. 291 zieht auch aus dem Verhalten des Bernsteinäthers gegen Chlor den Schlufs, dafs in dieser Verbindung noch Wasser enthalten sey.

welche sich aber nicht ohne Zerlegung isoliren läfst, wie diefs bei den übrigen Säuren ja auch der Fall ist.

Die krystallisirte Säure $C_4\ H_2\ O_3 + HO$ wäre demnach $C_8\ H_3\ O_5 + 3\ HO$, diese Säure enthielte demnach 3 Aeq. abscheidbares, durch Basen zu vertretendes Wasser, d. h. sie ist eine dreibasische Säure. In mancher Hinsicht schliefst diese Säure sich freilich den mehrbasischen Säuren nicht an, besonders weil sich bis jetzt das dreibasische Silbersalz $= C_8\ H_3\ O_5 + 3\ AgO$ nicht darstellen liefs, so wenig wie Doppelsalze, welche Kali und Natron enthalten; doch zeigt diese Säure sich auch vielfach verschieden von den einbasischen Säuren.

Ist nun die krystallisirte Säure eine dreibasische, so haben wir, wie bei der Citronensäure, Phosphorsäure etc. 3 Reihen Salze zu erwarten, nämlich

$$\bar{S}, \left\{ 3\ MO \right. \qquad \bar{S}, \left\{ \begin{matrix} 2\ MO \\ HO \end{matrix} \right. \qquad \bar{S}, \left\{ \begin{matrix} MO \\ 2\ HO, \end{matrix} \right.$$

wobei M ein Metall bezeichnet.

Die meisten der untersuchten Verbindungen gehören nur der zweiten Reihe an.

Bezeichnen wir $C_8\ H_3\ O_5$ durch $\bar{S}$, das basische Wasser durch HO, das bei 100° entweichende Wasser durch aqua, das erst bei höherer Temperatur entweichende durch Aqua, so haben die früher angeführten Verbindungen folgende Zusammensetzung.

$$\bar{S}, 3\ HO$$

$$\bar{S}, \left\{ \begin{matrix} 2\ KO \\ HO \end{matrix} \right. + aq.$$

$$\bar{S}, \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \right.$$

$$\bar{S}, \left\{ \begin{matrix} 2\ NaO \\ HO \end{matrix} \right. + 12\ aq.$$

$$\bar{S}, \left\{ \begin{matrix} NaO \\ 2\ HO \end{matrix} \right. + 6\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right. + 4\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right. + Aq. + 5\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right. + 2\ Aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right. + 2\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right. + 11\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right. + Aq. + 8\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right. + Aq. + 11\ aq.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,PbO\\HO\end{matrix}\right.$$

$$\overline{S},\ 3\,PbO$$

$$\overline{S},\ 3\,PbO + Aq.$$

$$\overline{S},\ 3\,PbO + Aq. + aq.$$

$$\overline{S},\ 3\,PbO + 2\,PbO$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,AgO\\HO\end{matrix}\right.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,AeO\\HO\end{matrix}\right.$$

$$\overline{S},\left\{\begin{matrix}2\,MeO\\HO\end{matrix}\right.$$

Wird die krystallisirte Säure $\overline{S}$, 3 HO bis 140° erwärmt, so verliert sie HO, es bildet sich die sublimirte Säure = $\overline{S}$, 2 HO; bei hoher Temperatur geht noch mehr Wasser fort, und

es bildet sich die wasserfreie Säure $\overline{S}$, HO, wir haben hier also drei Säuren:

$$\overline{S}, 3\,HO, \quad \overline{S}, 2\,HO \text{ und } \overline{S}, HO,$$

welche der Bildung und der Zusammensetzung nach sich analog den drei Phosphorsäuren verhalten.

Diese drei Bernsteinsäuren zeigen unter sich manche Verschiedenheiten in ihrem Verhalten, woraus wohl zu schliefsen ist, dafs beim Entweichen des Wassers, wenn gleich das Radical nicht zersetzt wird, doch in der Constitution der Säure eine Veränderung vor sich gegangen seyn mag, wie sie unter gleichen Umständen bei der Phosphorsäure und bei der Weinsäure eintritt.

Die krystallisirte Säure	schmilzt	bei	180°,	siedet	bei	235°
„ sublimirte	„	„	„ 160°	„	„	242°
„ sog. wasserfr.	„	„	„ 145°	„	„	250°

Man sieht, die weniger Wasser enthaltenden Säuren haben einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die krystallisirte. Hauptsächlich war nun aber zu untersuchen, ob die der Pyro- und der Metaphosphorsäure entsprechenden Bernsteinsäuren auch eigenthümliche Salze bilden können, welche sich zu den gewöhnlichen bernsteinsauren Salzen verhalten, wie die pyrophosphorsauren zu den phosphorsauren. Doch scheinen die genannten Säuren bei Berührung mit Wasser sich schnell in gewöhnliche Bernsteinsäure umzuändern, ähnlich wie die Tartral- und Tartrelsäure unter gleichen Umständen Weinsäure bilden.

Ein zweibasisches Bleisalz $\overline{S}$, 2 PbO scheint sich aus dem Bleioxyd gelöst haltenden Aether beim Erhitzen abzuscheiden. Der trocken etwas grau gefärbte Rückstand aus der Retorte gab bei der Analyse von:

1,062 Salz 0,569 CO_2 und 0,112 HO
0,359 „ 0,2415 Bleioxyd
0,467 „ 0,3279 „

	in 100 Theilen
C	14,81
H	1,16
O	13,98
PbO	70,05
	100,00.

Hier ist der C : H = 8 : 3,75, da nun aber alle Versuchsfehler das relative Verhältnifs des Wasserstoffs nur vermehren, so kann man wohl die Formel C_8 H_3 O_5 + 2 PbO annehmen, mit welcher auch der Bleigehalt genau übereinstimmt.

$\overline{S}$, 2 PbO		in 100
C_8	611,48 —	15,52
H_3	37,44 —	0,95
O_5	500,00 —	12,71
2 PbO	2789,00 —	70,82
	3937,92	100,00.

C_8 H_4 O_6, 2 PbO giebt in 100: C 15,09
H 1,23
Pb O 68,85.

Die einbasische Säure $\overline{S}$, HO habe ich nur in einer Verbindung gefunden, in dem Zersetzungsproducte des Bernsteinäthers durch Kalium = $\overline{S}$, AeO.

Das Bisuccinamid wäre auch als ein Zersetzungsproduct *dieser* Säure zu betrachten.

C_8 H_3 O_5 und NH_3 = C_8 H_3 O_4, NH_2 plus HO.

Das aus dem Bernsteinäther erhaltene Succinamid ist die einzige Verbindung, deren Zusammensetzung einfacher ist, wenn die wasserfreie Bernsteinsäure = C_4 H_2 O_3 angenommen wird, diese Verbindung ist dann = C_4 H_2 O_2 + 2 NH_2; verdoppeln wir diese Formel C_8 H_8 O_4 N_2, so können wir es ansehen als C_8 H_3 O_4, NH_2 + NH_3, d. i. als eine Verbindung von Bisuccinamid plus Ammoniak und diese Formel drückt genau die Zerlegungsart dieses Amids bei höherer Temperatur aus. Hierfür

spricht auch das Verhalten des Succinamids gegen Platinchlorid; versetzt man eine kochende Lösung von Succinamid mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten oder beim Eindampfen bei gelinder Wärme eine in gelben Octaedern krystallisirte Verbindung, von der gröfsten Aehnlichkeit mit Platinsalmiak, dessen Zusammensetzung sie auch hat; das Salz enthält keinen Kohlenstoff, 40 pC. Platin, und 2,0 Wasserstoff. Bisuccinamid mit Platinchlorid auf dieselbe Weise wie Succinamid behandelt, giebt eine klare Lösung, welche selbst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz klar bleibt, sich klar in Wasser löst, beim Zusatz von Alkohol aber eine sehr geringe Spur Platinsalmiak fallen läfst, deren Menge höchst unbedeutend ist in Vergleich mit der aus Succinamid gebildeten. 1 Grm. Succinamid gab ziemlich genau 2 Grm. Platinsalmiak, was mit der Annahme übereinstimmt, dafs 1 Aeq. Ammoniak = NH_3 in C_8 H_8 O_4 N_2 enthalten sey.

Ueber die flüchtigen Säuren der Butter;
von *Joseph Ud. Lerch.*

Die fetten Säuren sind in neuerer Zeit der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen geworden, jede derselben hat in gewisser Beziehung abweichende Resultate von den früheren gegeben. Die flüchtigen Säuren der Butter sind von Chevreul entdeckt und beschrieben worden und seither sind von andern Chemikern einige Analysen der Butter, vorzüglich der Buttersäure bekannt gemacht worden, welche auch von denen Chevreul's differirten. Die Zusammensetzung der Capron- und Caprinsäure insbesondere ist immer noch zweifelhaft geblieben. Die neuen Ansichten, welche wir durch Liebig gewonnen über die Rolle, welche die Fette im Organismus spielen, machten eine genaue

Kenntnifs der Zusammensetzung derselben um so wünschenswerther.

Herr Prof. Redtenbacher veranlafste mich daher, die flüchtigen Säuren der Butter in seinem Laboratorio zu untersuchen.

Während des Verlaufs der Untersuchung, welche wegen der gefundenen Veränderlichkeit der Zusammensetzung der Butter, so wie wegen der Schwierigkeit, den Kohlenstoff der betreffenden Barytsalze richtig zu bestimmen, länger dauerte; haben Pelouze und Gélis*) die interessante Entdeckung gemacht, dafs Buttersäure aus Zucker durch Gährung dargestellt werden könne. Diese beiden Chemiker haben die Formel der Buttersäure ermittelt und sie zu $C_8\ H_7\ O_3 + aq.$ festgesetzt. Meine Untersuchung hat mich gleichzeitig zu derselben Formel für die *Buttersäure* geführt; sie bestätigt daher, wenn es noch nöthig wäre, die Formel dieser Chemiker; um so mehr, da meine Untersuchung über Buttersäure beendigt war, bevor mir die Arbeit von Pelouze und Gélis bekannt seyn konnte.

Um die flüchtigen *Säuren* der *Butter* darzustellen, schreibt bekannter Weise Chevreul die Methode vor, die Butterseife mit Weinsäure zu zerlegen, die abgeschiedenen fetten Säuren mit Wasser so lange abzukneten, als das abgegossene Wasser noch sauer reagirt. — Dieses saure Wasser enthält Butter-, Capron- und Caprinsäure aufgelöst; es wird mit Barytwasser gesättigt und bis zur Trockene abgedampft. Aus der rückständigen Barytsalzmasse werden die drei betreffenden Barytsalze durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser von einander getrennt.

Dieses Verfahren hat besonders zwei Unannehmlichkeiten. Erstens bekömmt man nur wenig von den flüchtigen fetten Säuren, weil diese zum Theil schwer löslich und obwohl mit Wasser abgeknetet, von demselben doch nicht innig genug berührt

---

*) Diese Annalen Bd. XLVII. S. 241.

werden, was doch zum vollständigen Ausziehen der löslichen Säuren nöthig ist, und zweitens ist der Zutritt der Luft, somit eine mögliche Veränderung durch dieselbe, nicht ausgeschlossen, auf welche der heftige Geruch der flüchtigen Buttersäuren schon schliefsen läfst.

Ich habe auf folgende Weise verfahren. Frische Butter wurde in einer Destillirblase mit Kali vollständig verseift. Diese Seife noch in der Blase mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, hierauf der Helm auflutirt und die wässerige Flüssigkeit bis auf ein Viertel abdestillirt. Alsdann wurde wieder frisches Wasser zugegossen, dieses abermals abdestillirt, und damit so lange fortgefahren, als das abdestillirte Wasser noch sauer reagirte. Die flüchtigen fetten Säuren werden auf diese Weise wie ätherische Oele mit übergeführt. Die Einwirkung der Luft ist ebenfalls ganz ausgeschlossen. Man erhält etwa auf ein Pfund Butter 4 bis 5 Maas einer milchigen Flüssigkeit, auf der Oeltropfen, zum Theil auch festes oder schmieriges Fett schwimmt. Das überdestillirte Wasser wurde in derselben Flasche alsogleich mit Barytwasser gesättigt, und bis zu Ende der Destillation wohl verschlossen stehen gelassen. Nach beendigter Destillation wurde die Blase gereinigt und die mit Barytwasser gesättigten Flüssigkeiten darin bei aufgesetztem Helm bis etwa auf den zwanzigsten Theil eingedampft und die noch heifse concentrirte Lauge zuletzt in einer Retorte bis zur Trockene gebracht.

Die auf diese Weise erhaltene Barytsalzmasse besteht aus zwei Theilen, aus einem leichtlöslichen und einem schwerlöslichen. Der leichtlösliche Theil besteht nach Umständen aus zwei Barytsalzen, nämlich *buttersaurem* und *capronsaurem Baryt*, oder blofs aus dem Barytsalze einer neuen Säure, ich nenne sie *Vaccinsäure*, dann ist aber keine oder nur wenig Butter- und Capronsäure vorhanden.

Der schwerlösliche Theil besteht wieder aus den Barytsalzen zweier verschiedenen Säuren, welche beide zusammen

Chevreul als caprinsauren Baryt beschrieb. Die schwerlösliche Barytsalzmasse beträgt etwa den zwanzigsten Theil der leichtlöslichen, und die ganze Barytsalzmasse etwa den zehnten Theil der verseiften Butter. Um die verschiedenen Barytsalze von einander zu trennen, nimmt man die rückständige Barytsalzmasse und kocht sie mit etwa 5 — 6 Theilen Wasser. Der leichtlösliche Theil löst sich auf, der schwerlösliche bleibt zurück. Die Auflösung der leichtlöslichen Salze wird zum Krystallisiren gebracht. Schiefsen bei der ersten Krystallisation Krystalle von dem Ansehen des benzoësauren Kalkes, welche nicht verwittern, d. i. capronsaurer Baryt an, so hat man noch das zweite Barytsalz, den buttersauren Baryt, in der Auflösung. Bilden sich aber nufsgrofse Drusen kleiner Krystalle, welche rasch verwittern, von Ansehen mancher Drusen des kohlensauren Kalkes der Natur, so ist diefs vaccinsaurer Baryt; man hat dann keinen buttersauren und capronsauren Baryt zu suchen.

Die Umstände, unter welchen die Butter Vaccinsäure oder Butter- und Capronsäure enthält, sind mir nicht bekannt. Die Butter im Sommer 1842, so wie im darauffolgenden Winter, enthielt bei mehreren Versuchen keine Spur eines andern leichtlöslichen Barytsalzes, als vaccinsauren Baryt; dafür die Butter im Sommer 1843 wieder keine Vaccinsäure, sondern die beiden anderen, Butter- und Capronsäure.

Trennung der leichtlöslichen Barytsalze von einander.

Die leichtlösliche Barytsalzmasse, welche Butter- und Capronsäure enthält, wird, um diese beiden Säuren zu scheiden, im Wasser gelöst und zur Krystallisation abgedampft. Schon die ersten Krystallisationen erscheinen als lange seidenglänzende, büschelförmig zusammenhängende Nadeln, trifft man die Concentration der Lauge genau, so schiefst fast alles capronsaure Salz heraus. Die ganze Lauge erstarrt zu einem Brei von feinen Nadeln, die man von der Lauge gut abprefst und durch Umkry-

stallisiren reinigt. Die übrige Lauge läfst man nun freiwillig, am besten in der Sonne krystallisiren. Zuerst schiefst noch etwas capronsaurer Baryt an, dann ändert sich die Form der Krystalle; es erscheinen perlmutterglänzende blättrige Krystalle, und die späteren Krystallisationen alle sind fast reiner, buttersaurer Baryt, der noch durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Buttersäure.

Die Salze der Buttersäure sind von Chevreul genau beschrieben worden; ich führe daher nur an, was ich bei den untersuchten Salzen anders gefunden, oder was Chevreul nicht untersucht hat.

Buttersaurer Baryt erscheint in zweierlei verschiedenen Krystallisationen, die eine besteht, wie schon Chevreul beschrieben, aus perlmutterglänzenden Blättchen und abgeplatteten, biegsamen Prismen, die andere aus harten körnigen Krusten; doch läfst sich letztere Form durch öfteres Umkrystallisiren auch in erstere überführen. Der buttersaure Baryt enthält nach meinen Versuchen kein Krystallwasser. 1 bis 2 Grm. lufttrocknes Salz verloren im Wasserbade wenige Milligramme, was noch lange kein Atom Wasser beträgt. Ich habe das Salz unter Einwirkung der Sonne krystallisiren lassen. Wenn das Salz ganz rein ist, ist es fast geruchlos und an der Luft, so wie im Wasserbade unveränderlich und unschmelzbar. Pelouze und Gélis geben an, dafs das Salz Krystallwasser enthält, so wie dafs es bei 100° schmilzt. Ich schliefse daraus, dafs diese Chemiker ein anders constituirtes Salz untersuchten; ich habe von dieser Erscheinung nie etwas bemerkt.

Bei der Verbrennung des Barytsalzes dieser, sowie der folgenden Säuren, mit Kupferoxyd, habe ich gefunden, dafs es schwer geht, nach dem gewöhnlichen Verfahren den Kohlenstoff genau zu bestimmen. Berechnet man den rückständigen Baryt als kohlensauren Baryt und addirt die darin enthaltene Kohlen-

säure zu der im Kaliapparate verdichteten, so erhält man stets einen grofsen Ueberschufs, dafür aber einen eben solchen Verlust, wenn man den Baryt als Aetzbaryt berechnet. Ein Theil des kohlensauren Baryts scheint also vielleicht durch das gebildete Kupferoxydul von seiner Kohlensäure befreit zu werden.

Ich habe mich des phosphorsauren Kupferoxyds bedient, um *alle* Kohlensäure aus dem Baryt auszuscheiden.

Kupferoxydsalz wird mit phosphorsaurem Natron gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und vor der Verbrennung im Porzellantiegel ausgeglüht. Das zu analysirende Salz wird vor der Mischung mit Kupferoxyd mit dem drei- bis vierfachen Volum geglühten phosphorsauren Kupferoxyds angerieben und dann erst die Mischung auf die gewöhnliche Weise gemacht. Die folgenden Analysen haben mich gelehrt, dafs es auf diese Weise gelingt, vollkommen alle Kohlensäure aus dem Barytsalz auszutreiben, da die Analysen der Silber- und Aethylverbindung die Controle für das Barytsalz gaben. Es unterscheiden sich sicherlich die Barytsalze organischer Säuren darin von einander, dafs einige als kohlensaure Salze in der Verbrennungsröhre bleiben, wie z. B. *amygdalinsaurer Baryt,* während bei andern diefs nicht der Fall ist.

a) *Buttersaurer Baryt* in Prismen krystallisirt.

1. 0,4796 Grm. buttersaurer Baryt gaben 0,3026 Grm. kohlensauren Baryt.

2. 0,538 Grm. buttersaurer Baryt gaben 0,3404 Grm. kohlensauren Baryt.

Bei der Verbrennung gaben:

1. 0,444 Grm. buttersaurer Baryt 0,502 Grm. Kohlensäure und 0,182 Grm. Wasser.

2. 0,617 Grm. buttersaurer Baryt 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,25 Grm. Wasser.

3. 0,603 Grm. buttersaurer Baryt 0,6765 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

4. 0,6605 Grm. buttersaurer Baryt 0,273 Grm. Wasser.
5. 0,5036 „ „ „ 0,2089 „ „

Diese Analysen geben:

	gefunden		berechnet
Atom des Salzes	1952	—	1951
Wasserfreie Säure	995	—	994.

in 100 Theilen:

		berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
8 At. Kohlenstoff	606,83	31,10	31,10	31,15	30,85		
7 „ Wasserstoff	87,36	4,47	4,55	4,51	4,55	4,59	4,60*)
3 „ Sauerstoff	300,00	15,38	15,33	15,32	15,58		
1 „ Bariumoxyd	956,88	49,05	49,02	49,02	49,02	49,02	49,02
1 At. butts. Bar.	1951,07	100,00	100,00	100,00	100,00.		

b) *buttersaurer Baryt* in körnigen Krusten.

1. 0,6445 Grm. buttersaurer Baryt gaben 0,4045 Grm. kohlensauren Baryt.

2. 0,559 Grm. buttersauren Baryt gaben 0,351 Grm. kohlensauren Baryt.

Bei der Verbrennung gaben:

1. 0,5105 Grm. buttersaurer Baryt 0,5818 Kohlensäure und 0,2173 Grm. Wasser.

---

*) Im Vorhergehenden hat Hr. Lerch bemerkt, dafs die Zusammensetzung der Buttersäure durch Pelouze's und Gélis's Arbeit, so wie durch vorliegende, wechselseitig controlirt wird. Indessen erfahre ich aus einer brieflichen Mittheilung von Berzelius, dafs in Mulders Laboratorium ebenfalls die Analyse der Buttersäure vorgenommen, aber die Formel = C_8 H_6 O_3 + aq., übereinstimmend mit Bromeis gefunden wurde. Um mich über die Anzahl der Atome Wasserstoff zu vergewissern, habe ich selbst zwei Analysen des buttersauren Baryts bei 100° getrocknet, gemacht. Es gaben mir 0,5815 Grm. Salz, 0,2335 Grm. Wasser, ferner 0,4115 Grm. Salz, 0,1665 Grm. Wasser, oder 4,47 pC. und 4,50 pC. Wasserstoff, also übereinstimmend mit der Formel C_8 H_7 O_3, BaO. Die Formel C_8 H_6 O_3, BaO würde 3,86 pC. Wasserstoff erfordern, womit keine der obigen Analysen übereinstimmt. Redtenbacher.

2. 0,559 Grm. buttersaurer Baryt, 0,2514 Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet		gefunden
Atom des Salzes	1951	—	1964
Wasserfreie Säure	994	—	1007.

in 100 Theilen			I.		II.
8 At. Kohlenstoff	31,10	—	31,34		
7 „ Wasserstoff	4,47	—	4,72	—	4,59 *)
3 „ Sauerstoff	15,38	—	15,23		
1 „ Bariumoxyd	49,05	—	48,71	—	48,71
	100,00		100,00.		

Buttersaures Silberoxyd bildet einen käsigen Niederschlag, wenn salpetersaures Silberoxyd mit concentrirten Lösungen des Barytsalzes gefällt wird; sind die Lösungen stark verdünnt, so entsteht blofs eine Trübung. Aus der Lösung schiefst dann beim freiwilligen Verdampfen buttersaures Silberoxyd in dendritenförmigen Krystallen an. Wenn bei der Fällung des buttersauren Silberoxyds eine Reduction statt findet, so kömmt diefs von der Gegenwart einer kleinen Menge Vaccinsäure her.

Bei der Analyse gab

0,4348 Grm. buttersauren Silberoxyds 0,2411 Grm. Silber.

0,459 „ „ „ 0,415 „ Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet		gefunden
Atom des Salzes	2445	—	2438
Wasserfreie Säure	994	—	987

*) Diejenigen Analysen der Barytsalze, wo der Kohlenstoff nicht berechnet ist, wurden ohne Zusatz von phosphorsaurem Kupferoxyd ausgeführt, um zur Controle des Wasserstoffs zu dienen. Der Kohlenstoff variirte daher immer bedeutend.

in 100 Theilen:		berechnet	gefunden
8 At. Kohlenstoff	606,8	— 24,81	— 24,85
7 „ Wasserstoff	87,4	— 3,57	— 3,63
3 „ Sauerstoff	300,0	— 12,27	— 11,96
1 „ Silberoxyd	1451,6	— 59,35	— 59,56
1 At. butters. Silberoxyd =	2445,8	100,00	100,00.

Buttersaures Aethyloxyd wird leicht dargestellt, indem das Barytsalz mit Alkohol und Schwefelsäure vermischt und zum Kochen gebracht wird. Der Aether scheidet sich gleich nach dem Erhitzen an der Oberfläche ab. Man nimmt ihn ab, wäscht ihn mit Wasser, entwässert ihn durch Chlorcalcium und rectificirt. Das Destillat fängt man erst dann auf, wenn der Siedepunkt auf 110° gestiegen ist. Der Butteräther ist eine leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit, hat einen sehr angenehmen reinettenartigen Obstgeruch, schmeckt süfslich, hintennach etwas bitterlich, kocht bei 110° C.

Bei der Verbrennung gaben:

0,306 Grm. Butteräther 0,693 Grm. Kohlensäure und 0,228 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen

		berechnet	gefunden
12 At. Kohlenstoff	910,24	— 62,35	— 62,29
12 „ Wassertoff	149,75	— 10,25	— 10,46
4 „ Sauerstoff	400,00	— 27,40	— 27,25
1 At. Butteräther =	1460,0	100,00	100,00.

Die vorausgeschickten Analysen setzen also die Formel der Buttersäure zu $C_8\ H_7\ O_3$ + aq. fest und stimmen vollkommen mit denen von Pelouze und Gélis überein.

Capronsäure.

Die Capronsäure so wie ihre Verbindungen sind ebenfalls von Chevreul genau beschrieben.

Capronsaurer Baryt krystallisirt in 1 — 1½ Zoll langen, seideglänzenden prismatischen Nadeln, die büschelweise zusammenhängen. Enthält kein Krystallwasser und verändert sich an der Luft nicht. Chevreul bemerkt, dafs der capronsaure Baryt bei bei einer Temperatur von 30° in langen Nadeln krystallisirt. Meine Krystalle scheinen dieselben gewesen zu seyn; ich habe das Salz ebenfalls in der Sonne krystallisirt.

Bei den Analysen gaben:

1. 0,6485 Grm. capronsaurer Baryt 0,348 Grm. kohlensauren Baryt.

2. 0,6417 Grm. capronsaurer Baryt 0,343 Grm. kohlensauren Baryt.

3. 0,6412 Grm. capronsaurer Baryt 0,3425 Grm. kohlensauren Baryt.

1. 0,4197 Grm. capronsaurer Baryt 0,6042 Grm. Kohlensäure und 0,2235 Grm. Wasser.

2. 0,427 Grm. capronsaurer Baryt 0,614 Grm. Kohlensäure und 0,241 Grm. Wasser.

3. 0,5465 Grm. capronsaurer Baryt 0,780 Grm. Kohlensäure und 0,9255 Grm. Wasser.

4. 0,511 Grm. capronsaurer Baryt 0,2735 Grm. Wasser.

Diefs giebt:

	berechnet	gefunden
Atom des Salzes	2304,4	— 2307
Wasserfreie Säure	1347,	— 1350

und führt zu folgender Formel und procent. Zusammensetzung

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
12 At. Kohlenstoff	910,24	39,50		39,58	39,53	39,23	
11 „ Wasserstoff	137,27	5,95		5,91	6,27	6,09	5,95
3 „ Sauerstoff	300,00	13,02		13,04	12,73	13,21	
1 „ Bariumoxyd	956,88	41,53		41,47	41,47	41,47	41,47
1 At. capr. Baryt =	2304,4	100,00		100,00	100,00	100,00.	

Capronsaures Silberoxyd. Durch Fällen einer Lösung von capronsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein weifser, käsiger Niederschlag, der sich nicht reducirt. Ist im Wasser viel schwerer löslich, als buttersaures Silberoxyd, läfst sich auch nicht krystallisirt darstellen.

Bei der Analyse gaben:

1. 0,4225 Grm. capronsaur. Silberoxyd 0,2035 Grm. Silber. 0,4805 Grm. capronsaures Silberoxyd 0,563 Grm. Kohlensäure und 0,214 Grm. Wasser.

2. 0,58 Grm. capronsaures Silberoxyd 0,683 Grm. Kohlensäure und 0,258 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet	gefunden
Atom des Salzes	2799 —	2805
Wasserfreie Säure	1347 —	1354

		in 100 Theilen		
		berechnet	gefunden	
			I.	II.
12 At. Kohlenstoff	910,2 —	32,52 —	32,22 —	32,38
11 „ Wasserstoff	137,2 —	4,90 —	4,95 —	4,94
3 „ Sauerstoff	300,0 —	11,72 —	11,10 —	11,19
1 „ Silberoxyd	1451,6 —	51,86 —	51,73 —	51,73
1 At. caprons. Silberoxyd	1799,0	100,00	100,00	100,00.

Capronsaures Aethyloxyd wird eben so dargestellt wie der Butteräther. Es bildet und scheidet sich nach dem Erhitzen des Barytsalzes mit Alkohol und Schwefelsäure, leichter und schneller, als der Butteräther ab. Bei der Rectification fängt man es erst dann auf, wenn der Siedpunkt auf 120° kommt. Es ist wasserhell, hat einen dem Butteräther analogen, etwas stärkeren Geschmack und Geruch; letzterer ist jedoch nicht so fein und erinnert mehr an Butter. Der Kochpunkt liegt bei 120°.

Bei der Verbrennung gaben:

I. 0,3248 Grm. Capronäther 0,789 Grm. Kohlensäure und 0,326 Grm. Wasser.

2. 0,3264 Grm. Capronäther 0,794 Grm. Kohlensäure und 0,3226 Grm. Wasser.

Diefs giebt:		in 100 Theilen:		
		berechnet	gefunden	
16 At. Kohlenstoff	1213,66	— 66,93	— 66,81	— 66,89
16 „ Wasserstoff	199,67	— 11,01	— 11,16	— 10,99
4 „ Sauerstoff	400,00	— 22,06	— 22,03	— 22,12
1 At. Capronäther =	1813,30	100,00	100,00	100,00

Schwerlösliche Barytsalzmasse.

Die schwerlösliche Barytsalzmasse besteht ebenfalls, wie früher schon gesagt, aus den Barytsalzen zweier verschiedenen fetten Säuren.

Es ist schwer, passende Namen dafür zu finden; ich nenne die Säure, welche das leichter lösliche Barytsalz giebt, *Capryl-säure*, die andere mit Chevreul *Caprinsäure*. Ihre Trennung von einander bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar.

Die Barytsalzmasse, welche zurückgeblieben ist nach dem Ausziehen des capron- und buttersauren Baryts, wird in so viel kochendheifsem Wasser gelöst, als zur vollständigen Auflösung nöthig ist und noch heifs filtrirt. Während des Abkühlens füllt sich die Flüssigkeit mit feinen, fettglänzenden Schuppen von caprinsaurem Baryt, welche sich als krystallinischer Niederschlag absetzen.

Die abgegossene Lauge wird nochmals um den vierten Theil eingedampft, wodurch eine neue Menge von caprinsaurem Baryt anschiefst. Sämmtliche Krystalle des caprinsauren Baryts werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Mutterlauge, aus welcher der caprinsaure Baryt herauskrystallisirte, enthält den caprylsauren Baryt aufgelöst. Man läfst sie am besten in der Sonne verdampfen, wodurch mohngrofse Körner und Wärzchen von caprylsaurem Baryt anschiefsen. Auch diese werden durch erneuerte Krystallisation gereinigt.

Auf diese Weise lassen sich die leicht- und schwerlöslichen Barytsalze am besten trennen. Eine absolute Trennung ist unmöglich. Es bleiben bei dem Uebergang der Krystallisationen des einen Salzes in das andere, gemischte Krystalle und Laugen zurück, welche bei kleiner Menge nicht verarbeitet zu werden verdienen.

Chevreul hat bei seiner Untersuchung der flüchtigen Säuren der Butter offenbar den capryl- und caprinsauren Baryt unter letzterem Namen beschrieben. Der von diesem Chemiker gefundene Kohlenstoffgehalt des caprinsauren Baryts giebt den hinlänglichen Beweis dafür; da er gerade die Hälfte der Summe der Kohlenstoffatome beider schwerlöslichen Barytsalze enthält.

Es ist auch fast unmöglich, nach dem von Chevreul befolgten Verfahren von beiden Säuren eine hinreichende Menge zu erhalten; denn sie sind bei gewöhnlicher Temperatur schon fast fest, sonst wären sie diesem scharfsinnigen Chemiker gewifs nicht entgangen. Das bei der Destillation auf dem sauren Wasser obenaufschwimmende, schmierige Fett enthält diese beiden Säuren. Mir selbst stand davon nicht mehr zu Gebote, als dafs ich ein Paar Salze untersuchen konnte, um die Zusammensetzung zu ermitteln; das genaue Studium derselben war daher nicht möglich.

Die Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur schmierig und fast unter + 10° krystallisiren sie in feinen Nadeln, im Wasser sind sie schwerlöslich, die Auflösung schmeckt stark sauer und scharf, sie riechen beide nach Schweifs. Mit Basen, ausgenommen den Alkalien, geben sie schwerlösliche Salze.

Caprylsäure.

Caprylsaurer Baryt krystallisirt aus heifsen Lösungen beim Abdampfen in feinen, fettglänzenden Schuppen, beim freiwilligen Verdampfen an der Luft aber in mohngrofsen, weifsen Körnern, die ein kalkartiges Ansehen haben. Im Wasser ist er schwer-

löslich, an der Luft sowohl als bei 100° getrocknet unveränderlich. Er enthält kein Krystallwasser. Die Auflösungen zersetzen sich auch beim langen Stehen an der Luft nicht.

Bei den Analysen gaben:

I. 0,1605 Grm. caprylsaurer Baryt 0,0745 Grm. kohlensauren Baryt.

2. 0,306 Grm. caprylsaurer Baryt 0,142 Grm. kohlensauren Baryt.

1. 0,2114 Grm. caprylsaurer Baryt 0,3495 Kohlensäure und 0,1355 Gr. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet		gefunden
Atom des Salzes	2658	—	2658
Wasserfreie Säure	1701	—	1701.

in 100 Theilen

			berechnet		gefunden
16 At. Kohlenstoff	1213,66	—	45,66	—	45,47
15 „ Wasserstoff	187,19	—	7,04	—	7,10
3 „ Sauerstoff	300,00	—	11,29	—	11,42
1 „ Bariumoxyd	956,88	—	36,01	—	36,01
1 At. capryls. Baryt =	2657,7		100,00		100,00.

Caprylsaures Silberoxyd bildet einen weifsen, in Wasser sehr schwer, fast unlöslichen Niederschlag, der durch Zusammenbringen einer Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

Bei den Analysen gaben:

1. 0,310 Grm. caprylsaures Silberoxyd 0,133 Grm. Silber.

2. 0,272 „ „ „ 0,117 „ „

1. 0,328 „ „ „ 0,455 „ Kohlensäure und 0,1735 Grm. Wasser.

2. 0,5303 Grm. caprylsaur. Silberoxyd 0,297 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet		gefunden
Atom des Salzes	3152	—	3147
Wasserfreie Säure	1701	—	1696

		in 100 Theilen		
		berechnet	gefunden	
16 At. Kohlenstoff	1213,6 —	38,49 —	38,14	
15 „ Wasserstoff	187,2 —	5,93 —	5,88 —	6,22
3 „ Sauerstoff	300,0 —	9,51 —	9,90	
1 „ Silberoxyd	1451,6 —	46,07 —	46,13 —	46,13
1 At. capryls. Silberoxyd	3152,4	100,00	100,00.	

Caprylsaures Bleioxyd. Durch Fällen einer Auflösung von caprylsaurem Baryt mittelst salpetersaurem Bleioxyd entsteht ein weifser Niederschlag, der im Wasser schwer löslich ist. An der Luft ist er unveränderlich, unter 100° schmilzt er.

Bei der Analyse gaben:

0,4975 Grm. caprylsaures Bleioxyd, 0,0225 Grm. Blei und 0,2245 Grm. Bleioxyd.

0,3544 Grm. caprylsaures Bleioxyd 0,503 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet	gefunden
Atom des Salzes	3095 —	3067
Wasserfreie Säure	1701 —	1763

		in 100 Theilen	
		berechnet	gefunden
16 At. Kohlenstoff	1213,6 —	39,21 —	39,08
15 „ Wasserstoff	187,2 —	6,05 —	6,17
3 „ Sauerstoff	300,0 —	9,68 —	9,28
1 „ Bleioxyd	1394,5 —	45,06 —	45,47
1 At. capryls. Bleioxyd =	3095	100,00	100,00.

Caprinsäure.

Caprinsaurer Baryt krystallisirt aus heifsen Lösungen beim Abkühlen in feinen, fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, beim freiwilligen Verdampfen an der Luft ebenfalls in feinen Schüppchen, die dendritenartig zusammenhängen, dadurch unterscheidet er sich vom caprylsauren Baryt. Er ist im Wasser sehr

schwerlöslich. Aus einer kochendheifsen Lösung fällt fast alles Salz heraus. An der Luft sowohl als bei 100° getrocknet, bleibt er unverändert. Er enthält kein Krystallwasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich auch beim langen Stehen an der Luft nicht.

Bei der Analyse gaben:

1. 0,512 Grm. caprinsaurer Baryt 0,209 Grm. kohlensauren Baryt.

2. 0,2053 Grm. caprinsaurer Baryt 0,084 Grm. kohlensauren Baryt.

1. 0,350 Grm. caprinsaurer Baryt 0,6395 Grm. Kohlensäure und 0,249 Grm. Wasser.

2. 0,3895 Grm. caprinsaurer Baryt 0,712 Grm. Kohlensäure und 0,274 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet		gefunden
Atom des Salzes	3011	—	3018
Wasserfreie Säure	2054	—	2061

		in 100 Theilen		
		berechnet	gefunden	
			I.	II.
20 At. Kohlenstoff	1517,08	50,38	50,26	50,27
19 „ Wasserstoff	237,11	7,87	7,91	7,83
3 „ Sauerstoff	300,00	9,97	10,13	10,20
1 „ Bariumoxyd	956,88	31,78	31,70	31,70
1 At. caprins. Baryt =	3011,	100,00	100,00	100,00.

Vaccinsäure.

Im Vorhergehenden habe ich erwähnt, dafs ich die leichtlösliche Barytsalzmasse der flüchtigen Buttersäuren auf zweierlei Weise zusammengesetzt gefunden habe. Wenn man sie in Wasser löst und sie zur Krystallisation hinstellt, so krystallisirt entweder erst capronsaurer Baryt heraus; dann ist auch noch buttersaurer Baryt darin, oder es bilden sich welschnufsgrofse Drusen von kleinen, prismatischen Krystallen, nach der Art mancher Kalkdrusen der Natur.

Erscheinen diese letzteren Krystalle, so hat man vorläufig keine Capron- und Buttersäure zu suchen, sondern sie enthalten eine neue Säure, welche ich *Vaccinsäure* nenne.

Wie früher erwähnt, sind mir die Umstände nicht bekannt, unter welchen Vaccinsäure oder die beiden andern Säuren erscheinen. Die Butter vom Sommer 1842, so wie im darauffolgenden Winter, gab in der löslichen Barytsalzmasse blos *Vaccinsäure,* während im Sommer 1843 keine Spur davon vorhanden war. Der Sommer des Jahres 1842 war durch seine grofse Trockenheit ausgezeichnet, so dafs in Böhmen allgemeiner Mangel an Grünfutter, so wie überhaupt an gutem Futter auch im darauffolgenden Winter vorhanden war. Die Kühe konnten daher sehr häufig nicht mehr auf die Weide getrieben werden, und in den Stallungen gefüttert, mufsten sie sich gewöhnlich blofs mit Stroh begnügen. Ich führe diese vielleicht gleichgültigen Umstände an, weil ich darin den einzigen Unterschied finde zwischen den zweierlei Zeitperioden, in welchen die Butter untersucht wurde, und weil vielleicht doch darin die Ursache der veränderten Zusammensetzung derselben liegen könnte.

Der *vaccinsaure Baryt* erscheint in den oben beschriebenen Krystallendrusen; sie enthalten Krystallwasser, verwittern sehr leicht an der Luft, werden ganz kreideartig, riechen sehr stark nach Butter, während reiner capron- und buttersaurer Baryt gar nicht verwittern und fast geruchlos sind. Der vaccinsaure Baryt ist im Wasser etwa wie buttersaurer Baryt löslich. Die gesättigte Auflösung ist dickflüssig wie Oel. Wenn man vaccinsauren Baryt in Wasser löst, in einer Retorte wieder abdampft, so krystallisirt er wieder unverändert heraus. Läfst man die Krystalle lange an der Luft liegen, so verlieren sie endlich fast ganz ihren Geruch. Werden sie nun wieder aufgelöst, so krystallisiren sie nicht mehr heraus; sondern dafür erhält man Krystallisationen von capron- und buttersaurem Baryt. Dasselbe geschieht, wenn

man eine Lösung davon lange an der Luft stehen läfst, oder in offenen Schalen längere Zeit kocht.

Dabei scheidet sich kein Baryt ab, es entwickeln sich keine sauren Dämpfe, die Neutralität bleibt dieselbe. Es sättigt also Vaccinsäure gerade so viel Baryt, als die daraus entstandenen zwei Säuren. Die relative Menge des entstandenen capron- und buttersauren Baryts steht im Verhältnisse der Atomgewichte dieser beiden Salze. Zerlegt man vaccinsauren Baryt mit Schwefelsäure an der Luft, destillirt die abgeschiedene Säure über, sättigt sie mit Baryt und krystallisirt die Lauge, so erhält man wieder nur capron- und buttersauren Baryt. Versetzt man eine Auflösung von vaccinsaurem Baryt mit Silberlösung, so entsteht ein weifser, käsiger Niederschlag, welcher in kurzer Zeit reducirt wird und heftig nach Buttersäure riecht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs sich Vaccinsäure unter Einflufs oxydirender Substanzen, Luft- und Silberoxyd, leicht in zwei Säuren Capron- und Buttersäure zerlegt; da sich dabei keine andere Substanz, welche kohlenstoffhaltig wäre, noch Baryt abscheidet, so mufs die Vaccinsäure die Summe der Atome Kohlenstoff der Capron- und Buttersäure enthalten.

Sie mufs ebensoviel Bariumoxyd sättigen, als Capron- und Buttersäure zusammen; sie wird nur weniger Sauerstoff enthalten, als jene beide, vorausgesetzt, dafs keine Wasserabnahme oder Zunahme stattfindet. Ich habe für nöthig gefunden, die eben angeführten Belege für die Zusammensetzung der Vaccinsäure weitläufiger auseinanderzusetzen, weil ich für den Augenblick nicht im Stande bin, die Zusammensetzung derselben durch gute Analysen zu beweisen. Zu der Zeit, als mir vaccinsaurer Baryt in grofser Menge zu Gebote stand, hatte ich noch keinen Grund, seine grofse Veränderlichkeit vorauszusetzen, noch in ihm etwas anderes, als capronsauren Baryt zu erkennen. Es war mir damals noch nicht bekannt, dafs man bei der Verbrennung dieser Barytsalze nach der gewöhnlichen Weise, ohne phosphor-

saures Kupferoxyd, den Kohlenstoff sehr häufig unrichtig bekömmt. Eine grofse Anzahl von Analysen gaben die veränderlichsten Resultate, obwohl das Salz alle Charaktere chemischer Reinheit an sich trug. Erst nachdem mir die Zusammensetzung der Butter- und Capronsäure sicher bekannt war, konnte ich mir die Erscheinungen am vaccinsauren Baryt erklären, (der war aber nun schon ganz in die beiden Säuren zerlegt, und eine neue Bereitung aus Butter von späterer Zeit gab keine Spur mehr davon). Ich hoffe, dafs im Verlaufe dieses Winters die Butter wieder Vaccinsäure geben wird. Unter den Analysen von vaccinsaurem Baryt hebe ich die ersten hervor, als die, bei welcher er auch am wenigsten verändert war; alle späteren gaben lauter veränderliche Resultate.

Es gaben mir zwei Bestimmungen:

1. 0,579 Grm. vaccinsaur. Baryt, 0,346 Grm. kohlensaur. Baryt;
2. 0,563 Grm. vaccinsaur. Baryt, 0,337 Grm. kohlensaur. Baryt.

Nimmt man die Vaccinsäure als eine zweibasische Säure an, so geben diese beiden Atomgewichte:

	I.		II.
Atom . . .	4128	—	4124
Baryt . . .	46,36	—	46,44.

Berechnet man eine Doppelsäure aus Butter- und Capronsäure, welche einen Atom Sauerstoff weniger, als diese beiden zusammen enthält; berechnet man also die Formel $C_{20} H_{18} O_5 + 2 BaO$, so erhält man ein Atomgewicht von 4156, sowie 46,11 Baryt, was mit obiger Bestimmung ziemlich gut stimmt und die Annahme zu rechtfertigen scheint. Darnach schien es, als ob der vaccinsaure Baryt $C_{20} H_{18} O_5 + 2 BaO$ wäre. Seine Zerlegung in butter- und capronsauren Baryt wäre sehr einleuchtend, denn es ist $C_{20} H_{18} O_5, 2 BaO + O = \begin{cases} C_8 H_7 O_3 + BaO \\ C_{12} H_{11} O_3 + BaO. \end{cases}$

Wenn man die vier eben abgehandelten flüchtigen Säuren der Butter vergleicht, so ist ein Zusammenhang zwischen ihren

Formeln auffallend, indem dieselben, sowie die übrigen fetten Säuren, Multipla von CH mit 4 Atomen Sauerstoff enthalten.

8 Atome CH geben die Buttersäure, 12 At. Capronsäure, 16 At. Caprylsäure und 20 At. Caprinsäure.

$$\begin{aligned}
\text{Buttersäure} &= C_8\ H_8\ O_4 = 8\ CH + O_4 \\
\text{Capronsäure} &= C_{12}H_{12}O_4 = 12\ CH + O_4 \\
\text{Caprylsäure} &= C_{16}H_{16}O_4 = 16\ CH + O_4 \\
\text{Caprinsäure} &= C_{20}H_{20}O_4 = 20\ CH + O_4.
\end{aligned}$$

Analyse des Mineralwassers zu Driburg;

von *F. Varrentrapp.*

Das Wasser der Trinkquelle, welche voriges Jahr in dem Driburger Kursaale neugefafst worden, ist vollkommen klar, starkperlend, von pricklendem, schwachsalzigem Eisengeschmack, setzt überall, wo es mit der Luft längere Zeit in Berührung kommt, einen rothgelben, aus kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd bestehenden Niederschlag ab und besitzt eine constante Temperatur von 8³/₄° R.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Eine Flasche, welche 889,97 Grm. Driburger Mineralwasser bei 8³/₄° R. fafste, enthielt bei derselben Temperatur nur 886,05 Grm. destillirtes Wasser; hieraus ergiebt sich das spec. Gewicht des Mineralwassers zu = 1,004427.

Eine zweite Flasche, welche 1064,88 Grm. Mineralwasser aufnehmen konnte, vermochte nur 1059,08 Grm. destillirtes Wasser zu fafsen, sonach ist das spec. Gewicht des Mineralwassers = 1,004570.

Qualitative Analyse.

Beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen oder Kochen trübt sich das Wasser unter Entwicklung einer reich-

lichen Menge kohlensauren Gases und es setzt sich ein röthlich-gelber Niederschlag ab. Dieser Niederschlag enthielt hauptsächlich kohlensauren Kalk und Eisenoxyd, sowie eine ganz geringe Menge Thonerde, Mangan, Phosphorsäure, Kieselerde, Quellsäure und Quellsatzsäure. Alle diese letzteren Substanzen waren aber in so geringer Menge vorhanden, dafs sie mit hinreichender Sicherheit sich quantitaviv nicht bestimmen liefsen, sondern nur in dem Rückstand, der durch Einkochen von 100 Pfd. des Wassers bis auf 1½ Pfd. und Absondern des Ungelösten erhalten wurde, unzweifelhaft nachgewiesen werden konnten. Bei so starkem Verdampfen des Wassers enthielt der Niederschlag sehr viel Gyps; sollte der durch Kochen sich bildende Absatz frei davon erhalten werden, so mufste das verdampfende Wasser durch destillirtes ersetzt werden. In dem gekochten und filtrirten Wasser fand sich eine beträchtliche Menge Kalk und Schwefelsäure, Natron, etwas Kali, Chlor und Magnesia. Brom, Jod, Fluor und Lithion konnten in dem Wasser nicht aufgefunden werden.

Quantitative Analyse.

1) Bestimmung des Chlors:

a) 71,00 Grm. Wasser gaben 0,029 Grm. Chlorsilber, entsprechend 1,007 Chlor in 10000 Th. Wasser;

b) 142,005 Grm. Wasser gaben 0,059 Grm. Chlorsilber, entsprechend 1,025 Chlor in 10000 Th. Wasser.

2) Bestimmung der Schwefelsäure:

a) 415,16 Grm. Wasser gaben 1,501 schwefelsauren Baryt, entsprechend 12,43 Th. Schwefelsäure in 10000 Th. Wasser;

b) 418,06 Grm. Wasser gaben 1,520 schwefelsauren Baryt, entsprechend 12,49 Th. Schwefelsäure in 10000 Th. Wasser.

3) Bestimmung des Kali- und Natrongehaltes:

a) 999,05 Grm. Wasser gaben 0,501 Grm.;

b) 470,76 Grm. Wasser gaben 0,236 Grm. eines Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium.

Der bei a) erhaltene Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt, gab 0,110 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,039 Chlorkalium, entsprechend 0,33 Th. Chlorkalium in 10000 Th. Wasser, folglich enthalten 10,000 Th. Wasser 4,685 Chlornatrium und 0,33 Th. Chlorkalium, was 2,496 Theilen Natron und 0,208 Kali oder 0,173 Kalium entspricht.

4) Bestimmung des Eisen- und Thonerdegehaltes:

a) 233,92 Grm. Wasser gaben 0,008 Grm. Eisenoxyd, thonerdehaltig;

b) 1169,60 Grm. Wasser gaben 0,040 Grm., woraus durch Behandlung mit kaustischem Kali 0,004 Grm. Thonerde erhalten wurden. Diefs entspricht, wenn man das Eisenoxyd als kohlensaures Oxydul berechnet in 10000 Theilen Wasser, 0,45 Th. kohlensaurem Eisenoxydul und 0,03 Th. Thonerde.

5) Bestimmung des gesammten Kalkgehaltes:

a) 1169,60 Grm. Wasser gaben 2,494 kohlensauren Kalk, was 21,323 Th. in 10000 Wasser entspricht. Diefs ist ein Gehalt von 12,003 kaustischem Kalk;

b) 492,34 Grm. Wasser gaben 1,040 Grm. kohlensauren Kalk, was 21,123 Th. in 10000 Wasser entspricht, einem Gehalt von 11,910 kaustischem Kalk.

6) Das Wasser längere Zeit unter stetem Ersatz des verdampften gekocht, lieferte einen Niederschlag, der auf

a) 233,92 Grm. Wasser 0,219 Grm., also 9,36 Theile auf 10000 Th. Wasser betrug.

b) 492,37 Grm. Wasser gaben durch Kochen 0,470 Grm. unlöslichen Rückstand, entsprechend 9,54 Th. in 10000 Th. Wasser.

7) Bestimmung des schwefelsauren Kalkes:

a) 492,37 Grm. des gekochten und filtrirten Wassers gaben 0,591 Grm. kohlensauren, entsprechend 0,333 Grm. kau-

stischen Kalkes, was auf 10000 Th. Wasser berechnet, 6,78 Th. giebt;

b) 233,94 Grm. gekochtes und filtrirtes Wasser gaben 0,28 kohlensauren, entsprechend 0,158 Grm. kaustischen Kalkes, was auf 10000 Th. berechnet, 6,75 Th. giebt.

8) Bestimmung der Bittererde:

492,34 Grm. Wasser gaben 0,05 phosphors. Bittererde, entsprechend 0,018 Bittererde, was auf 10000 Th. Wasser berechnet, 0,373 Th. ist, entsprechend 1,096 schwefelsaurer Bittererde.

9) Bestimmung der gesammten festen Bestandtheile:

a) 470,67 Grm. Wasser zur Trockne bei 200° verdampft, hinterliefsen 1,549 Grm. festen Rückstandes, was auf 10000 Th. Wasser 32,91 Th. beträgt;

b) 1169,1 Grm. Wasser zur Trockne bei 200° gebracht, gaben 3,8495 Grm. Rückstand, 32,928 Th. auf 10000 Wasser.

10) Kohlensäure-Bestimmung.

239,8 Grm. Wasser gaben, in dreimal wiederholten Versuchen mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt, einen Niederschlag, der in dem von Fresenius und Will angegebenen Apparate zur Kohlensäurebestimmung einen Gehalt an Kohlensäure von

a) 0,843 Grm.
b) 0,849 „
c) 0,850 „

ergab; hiernach entspricht also der gesammte Kohlensäuregehalt auf 10000 Th. Wasser berechnet, 35,146 Th. und der Gehalt der *freien Kohlensäure,* wenn die unter 4, 5 und 7 aufgezeichneten Bestimmungen der gebundnen Kohlensäure berücksichtigt werden = 30,946 Theile, entsprechend 16194 C. C. in 10000 Grm. Wasser bei $8^3/_4$°R. und 76 mm. Barometerstand.

Aus den angeführten Resultaten berechnet sich die Zusammensetzung des Wassers der Trinkquelle zu Driburg folgendermafsen:

in 10000 Th. des Wassers			in 1 Pfd. zu 16 Unzen 7680 Gran sind enthalten	
0,330 Chlorkalium	Kalium	0,174	Chlorkalium	0,253 Gr.
	Chlor	0,156	Chlornatrium	1,120 „
1,459 Chlornatrium	Natrium	0,570	Schwefels. Natron	3,030 „
	Chlor	0,869	Schwefels. Magnes.	0,842 „
3,945 Schwf.Natrn.	Natron	1,729	Schwefels. Kalk	12,547 „
	Schwefels.	2,216	kohlens. Eisenoxyd.	0,345 „
1,096 schwfs.Magn.	Magnesia	0,373	kohlns. Eisenoxyd.	0,345 „
	Schwfels.	0,723	Thonerde	0,023 „
16,337 schwfs.Kalk	Kalk	6,786	Kieselerde	0,004 „
	Schwfels.	9,551	kohlens. Kalk	7,088 „
0,450 kohls.Eisxyd.	Eisoxydul	0,280	freie Kohlensäure	23,766 „
	Kohlens.	0,170	= 51,6 C.Zoll bei 8¾° und	
0,030 Thonerde	. . . .	0,030	76mm. Barometerstand.	
0,005 Kieselerde	. . .	0,005		
9,230 kohls. Kalk	Kalk .	5,200		
	Kohlens.	4,030		

30,946 *freie* Kohlensäure. 30,946 Grm. sind = 16194 C. C. bei 8¾° u. 76 mm. Barometerstand.

B. Mineralwasser des Herster Brunnens bei Driburg.

Der Herster Brunnen ist etwa eine Stunde von Driburg entfernt und enthält, wie folgende Zusammensetzungsangabe zeigt, ein dem Driburger Mineralwasser ähnliches, welches sich aber wesentlich davon durch den gröſseren Bittersalz- und Glaubersalzgehalt und die geringere Menge von Eisenoxyd, sowie durch etwas weniger freie Kohlensäure unterscheidet. Wir lassen nur die berechneten Resultate folgen, wonach das Wasser

In 10000 Th.:			in 1 Pfd. = 7680 Gran.
0,533 Chlorkalium	Kalium	0,280	. 0,409 Gran
	Chlor	0,253	
0,091 Chlornatrium	Natrium	0,036	. 0,069 „
	Chlor	0,055	

5,439	Schwfls. Natron	Natron	2,343	. 4,177 Gran
		Schwefels.	3,006	
3,650	Schwfls. Magns.	Magnesia	1,245	. 2,803 »
		Schwefels.	2,415	
12,587	Schwefels. Kalk	Kalk	5,225	. 9,662 »
		Schwefels.	7,356	
0,156	kohl. Eisenoxydul	Eisenoxydul	0,096	. 0,120 »
		Kohlens.	0,060	
11,970	Kohlens. Kalk	Kalk	6,743	. 9,192 »
		Kohlens.	5,227	

30,150 freie Kohlensäure . . . . 23,162 »
welche entsprechen 50,35 Cub.-Zoll dem Vol. nach.
30,150 Grm. Kohlensäure = 16600 C. C. bei 10°R.
und 76mm. Barometerstand.
35,446 gesammte Kohlensäure . . . . 27,222 »
34,510 gesammte feste Bestandth. direct gefunden 26,503 »
34,420 gesammte feste Bestandtheile durch Addition
der einzelnen Bestimmungen . . . . 26,434 »
12,077 durch Kochen sich bildender Niederschlag 9,275 »

Ferner in 50 Pfd. zu 1 Pfd. abgedampftem Wasser Spuren von Thonerde, Kieselsäure, Quell- und Quellsatzsäure, aber weniger als im Driburger Wasser.

Ueber die Darstellung des Palladiums;

von *William John Cock.*

Das Palladium wurde 1803 von Wollaston als eines der mit dem natürlichen Platin legirten Metalle entdeckt, welches letztere während einiger Zeit nach dieser Entdeckung als seine einzige Quelle betrachtet worden zu seyn scheint, und da es

nur in geringer Menge darin enthalten ist, so wurde es als ein sehr seltenes Metall angesehen. In den letzteren Jahren verursachte jedoch die Einfuhr des mit Palladium legirten brasilianischen Goldstaubes ein häufigeres Vorkommen, da es in manchen Sorten dieses Staubs bis zu 5 — 6 pCt. enthalten ist und in einer Species (von der Grube Candonga) sogar die einzige Legirung des Goldes ausmacht.

Das Raffiniren geschieht auf folgende Weise. Das Gold wird in Quantitäten von 7 Pfund Troy mit einem gleichen Gewichte Silber und einer gewissen Quantität salpetersaurem Kali geschmolzen; der Zweck dieses Schmelzens ist, alle erdigen Theile und den gröfsten Theil der in dem Golde und dem damit zusammengeschmolzenem Silber enthaltenen basischen Metalle zu entfernen. Das geschmolzene Gemenge wird in Stangenformen gegossen und nach dem Erkalten die Schlacken (welche die mit dem Kali des Salpeters verbundenen basischen Metalloxyde und erdigen Theile enthält) entfernt. Zwei von den so erhaltenen Stangen werden hierauf in einem Graphittiegel mit einem so grofsen Zusatz von Silber, dafs das Gold der Legirung den vierten Theil ihres Gewichts ausmacht, umgeschmolzen, wobei man die Masse wohl herumbewegt, um einer vollständigen Mischung gewifs zu seyn, und durch einen durchbohrten eisernen Löffel in kaltes Wasser gegossen; die auf diese Weise fein granulirte Legirung ist nun für den Scheidungsprocefs fertig. Zu diesem Zwecke werden ohngefähr 25 Pfund der granulirten Legirung in einem Porzellangefäfse auf einem erhitzten Sandbad der Einwirkung von ungefähr 20 Pfund reiner, mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure ausgesetzt; nachdem die Wirkung dieser Quantität Säure aufgehört hat, ist die Scheidung vom Golde beinahe vollständig erfolgt; um jedoch die letzten Portionen Silber etc. zu entfernen, wird das Gold mit 9 — 10 Pfund starker Salpetersäure während zwei Stunden gekocht.

Die salpetrige Säure und die Dämpfe von Salpetersäure,

welche sich während dieses Processes entwickeln, werden durch eine mit dem Deckel des Gefäfses verbundene Glasröhre in eine lange Röhre aus Steingut geleitet, von welcher das eine Ende die condensirte Säure abwärts in eine Vorlage führt; das andere mündet in einen Schornstein, um das nicht condensirte Gas wegzuführen.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene salpetersaure Silber- und Palladiumoxyd giefst man vorsichtig in grofse Gefäfse, welche eine hinreichende Menge von Kochsalzlösung enthalten, um alles Silber als Chlorsilber zu fällen; die Flüssigkeit, welche das Palladium und Kupfer enthält, wird abgezogen und nachdem sie klar geworden, mit dem Waschwasser vom Chlorsilber, in hölzerne Gefäfse laufen gelassen, worin die Metalle durch gewalztes Zink mit Hülfe von Schwefelsäure als ein schwarzes Pulver gefällt werden. Dieses wird in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wodurch die Oxyde des Palladiums und Kupfers zuerst gefällt und dann wieder gelöst werden, während die Oxyde des Eisens, Bleis etc. ungelöst bleiben. Zu der klaren, ammoniakalischen Lösung wird Salzsäure in Ueberschufs hinzugefügt, wodurch ein reichlicher Niederschlag von gelbem Palladiumsalmiak entsteht, welcher nach dem Waschen mit kaltem Wasser, durch Glühen reines Palladium giebt. Die Mutterlauge enthält alles Kupfer und noch etwas Palladium; sie werden durch Eisen gefällt.

Reines Palladium besitzt eine graulich-weifse Farbe, etwas dunkler als die des Platins; es ist hämmerbar und dehnbar, obwohl weniger als das Platin; sein specifisches Gewicht, welches 11,3 ist, kann durch Hämmern und Rollen bis auf 11,5 gebracht werden. Bei vollkommener Reinheit kann es, selbst in kleiner Menge, in einem gewöhnlichen Blasebalgofen nicht zum Schmelzen, wohl aber zu einem Zusammensintern gebracht werden, um es walzen oder in Drath ziehen zu können. Vermittelst Sauerstoffgas kann es vollständig geschmolzen werden, und soll, wenn

es einige Zeit im Fluſs erhalten wird, unter Erzeugung glänzender Funken verbrennen; es wird durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, noch bei gewöhnlicher Temperatur oder Hellrothglühhitze an der Luft oxydirt; es besitzt jedoch die sonderbare Eigenschaft, sich zu oxydiren, wenn es an der Luft bis zum dunklen Rothglühen erhitzt wird, wobei sich seine Oberfläche wie Eisen oder Stahl färbt; wird das Erhitzen einige Zeit vorsichtig fortgesetzt, so überzieht es sich mit einer Kruste von braunem Oxyd, welches jedoch bei einer um weniges höheren Temperatur, als die zu seiner Bildung erforderlich ist, reducirt wird. Das Metall bekommt seine ursprüngliche Farbe wieder, wenn es bis zur Hellrothglühhitze erhitzt und bei Abschluſs der Luft abgekühlt wird.

In Salpetersäure ist es schwerlöslich, wenn es rein und geschmolzen oder fest zusammengesintert ist; es löst sich jedoch mit Leichtigkeit darin auf, wenn es in einem gewissen Verhältniſs mit Kupfer oder Silber legirt ist; am leichtesten löst es sich aber in der Form des erwähnten schwarzen Pulvers, welches beim Erwärmen auch von Schwefel- und Salzsäure aufgelöst wird. Das eigentliche Lösungsmittel des Palladiums ist das Königswasser, welches es, wenn es nicht sehr silberhaltig ist, leicht aufnimmt.

Von allen Metallen hat es die gröſste Verwandtschaft zum Cyan, und kann durch Cyanquecksilber aus allen seinen Lösungen gefällt werden. Es kann mit Gold, Silber und Kupfer zu hämmerbaren Legirungen zusammengeschmolzen werden, von welchen mehrere mit den zwei letzteren Metallen in den Künsten wegen ihrer Härte, Elasticität und der Eigenschaft, nicht zu rosten oder sich zu trüben, von groſsem Nutzen sind. Mit Gold oder Kupfer zusammengeschmolzen, sind 10 pC. hinreichend, um die Farbe dieser Metalle zum Verschwinden zu bringen und eine weiſse Legirung zu erzeugen.

Die Legirungen des Palladiums haben Anwendung gefunden in der Fabrication von Bleifederhaltern, von Lancetten für die

Vaccination, bei der Verfertigung der graduirten Scalen von Instrumenten, als ein Ersatz des Goldes in der Zahnheilkunst und bei vielen andern Zwecken, wo Stärke und Elasticität, oder die Eigenschaft, nicht trübe zu werden, verlangt werden.

(Memoirs and Proceedings of the chemical society, part 4; — gelesen den 3. Januar 1843).

Ueber falsche Sternschnuppen;

von Dr. med. *Hermann Hoffmann*.

Ende October des letzten Jahres fand ich auf einer feuchten, offenbar früher überschwemmten Wiese auf einem Raume von wenigen Morgen mehrere zerstreute, gallertartige, wasserhelle Massen, welche dieselben sind, die gewöhnlich von Landleuten für Sternschnuppen gehalten und als etwas besonders Interessantes betrachtet werden. In der That erregt das eigenthümliche Vorkommen dieser Stoffe die Neugierde nach ihrem Ursprung; sie haben das Ansehen, als wären sie von bedeutender Höhe herabgefallen, und diesem Umstand schreibt man die ausgebreitete, zertrümmerte Gestalt zu, in welcher sie erscheinen. Ich habe diese Substanzen einer Untersuchung unterworfen, von der ich hier Einiges mitzutheilen mir erlaube. In Bezug auf das Weitere verweise ich auf Mulder's Untersuchung desselben Gegenstandes, Scheikundig Onderzoekingen, 1842. Eerste Stuk; und füge hier nur einige fernere Beobachtungen bei.

Die Masse war von der Qualität des Glaskörpers im Auge; sie zeigte mehr oder weniger eine Cylinderform, welche geborsten und vielfältig macerirt war. Dieser Cylinder war an eine Art Gekröse befestigt, welches namentlich bei den unversehrteren Massen, wie sie sich auf einem benachbarten trocknen Stoppelacker fanden, sehr bestimmt gestaltet und von fester

Structur war. An dieses Gekröse war der solide Cylinder in vielfachen Spiralen aufgereiht und betrug bei 5 Zoll an Länge. Bei den erwähnten besser erhaltenen Exemplaren war der Cylinder durchaus unversehrt und zeigte hier und da karminrothe verwaschene Stellen, nach dem Gekröse hin und über dieses verbreitet aber eine ziemliche Menge von Adern derselben Farbe. Auch schwarze Adern waren mitunter sichtbar.

Unter dem Mikroskop zeigte das Gekröse die zarte, faserige Structur einer porösen Haut. Die Adern liefsen sich nur nicht mit Bestimmtheit für Gefäfse erkennen; Blutscheiben irgend einer Art fehlten; einige Körnchen nur von wenig charakteristischer Form waren zugegen; sie glichen den Schleimkugeln des Menschen. In den schwarzen verästelten Linien zeigten sich schwarze Pigmentflecke von ungleicher Sternform mit gewundenen Radien; sie waren aus sehr kleinen, gleichförmigen Kügelchen zusammengesetzt.

Brandes hat diese Massen mit den Ackerschnecken (Limax apertis) in Causalnexus zu bringen gesucht. Indessen haben diese Thiere kein Gekröse oder einen solchen Cylinder, sodafs das Vorkommen der Schnecke bei Brandes zufällig gewesen seyn mufs. Auch ich fand Schnecken und zwar viele Exemplare, welche die Masse von innen oder von aufsen bewohnten. Sie waren aus den verschiedensten Entwickelungsstufen. Eier jedoch waren mit Bestimmtheit nicht nachzuweisen; demnach wird auch hier das Vorkommen der Schnecke als ein zufälliges bezeichnet werden können.

Durch die gewöhnlichen Mittel lassen sich, wie bei Mulder, folgende Stoffe als der Substanz angehörig erkennen: Protein, Schleim, Stickstoff. Ferner Milchsäure, welche wie bei Mulder mit Silbernitrat und Ammoniak nachgewiesen wurde. Hierbei wird die Abwesenheit von Essigsäure vorausgesetzt. In der Asche: Posphorsäure, Kohlensäure, Chlor, Natron, Kalk.

Fernere Versuche ergaben mir, dafs die Substanz Schwefel

enthielt; ebenso liefs sich Eisenoxyd und Kieselsäure nachweisen. Caseïn war nicht vorhanden, ebenso fehlte Gelatin, selbst nach längerem Kochen. Keine bestimmte Reaction, wenigstens bei den mehr verwitterten und zerfallenen Exemplaren. Ebensowenig war flüssiges Albumin vorhanden.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich aus den zerfallenen Massen, bei 120° C. getrocknet und mit Essigsäure, Alkohol und Aether gereinigt, auf 0,546 Substanz:

an Kohlensäure: 0,929; Wasser: 0,332.

Diefs entspricht:

Kohlenstoff . . . = 47,574.
Wasserstoff . . . = 6,756
Asche . . . . . . = 2,460.

oder nach Abzug der Asche

Kohlenstoff . . . = 48,774
Wasserstoff . . . = 6,927.

Eine zweite Quantität von noch weiter zerfallener Substanz gab auf 0,544 Substanz: Kohlensäure = 0,915; Wasser = 0,335; Asche = 2,5.

Diefs entspricht:

Kohlenstoff . . . = 46,25
Wasserstoff . . . = 6,86.

oder ohne Asche

Kohlenstoff . . . = 47,60
Wasserstoff . . . = 7,00.

Nach allem Diesem ist die fragliche Substanz thierischen Ursprungs und Mulders Ansicht, der sie von Fröschen herleitet, scheint die richtige zu seyn. — Rösel's Abbildung des Eileiters vom Frosche (Hist. ran. nostrat. 1758. tab. 8.) stellt bis auf das daselbst fehlende Gekröse den Gegenstand sehr gut dar und läfst nach allem Diesem wohl keinen Zweifel übrig. Dafs der Cylinder im Innern keine Höhle zeigt, erklärt sich aus dem aufgelockerten, geschwollenen Zustand der Masse.

Ueber den Mannit-Gehalt des Agaricus pipperatus.

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Pelouze *) nachgewiesen, dafs die süfse Substanz aus mehreren Schwämmen, nämlich aus Cantharellus esculentus und Clavellaria coralloides, nichts Anderes als Mannit ist. Es wurde daraus wahrscheinlich, dafs Braconnot's sogenannter Schwammzucker, der gährungsfähig seyn soll, nur ein Gemenge von Mannit mit einer der bekannten Zuckerarten war. Indessen war es auch denkbar, dafs gewisse andere Schwämme wirklich eine eigenthümliche, gährungsfähige Zuckerart enthalten könnten. Diefs veranlafste die Hrn. Knop und Schnedermann, bei einer Untersuchung, die sie über den scharfen Stoff im Agaricus pipperatus vornahmen, ihre Aufmerksamkeit auch auf den sogenannten Schwammzucker zu richten. Es ergab sich daraus, und wurde sowohl durch die Eigenschaften als durch die Analyse bewiesen, dafs auch in diesem Schwamm die süfse Substanz nichts Anderes als Mannit ist, der in ansehnlicher Menge daraus abgeschieden werden konnte. Eine grofse Quantität dieser Schwämme wurde ausgeprefst, der Saft mit Bleizucker und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, zum Extract abgedampft, dieses mit Alkohol ausgezogen und von der Lösung der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand erstarrte zu einer braunen krystallinischen Masse, aus der durch wiederholte Behandlung mit Alkohol und Thierkohle leicht farbloser Mannit zu erhalten war.

Die Red.

Notiz über das Chamillenöl.

Das ätherische Oel von *Matricaria Chamomilla*, ausgezeichnet durch seine tiefblaue Farbe, ist bis jetzt noch nicht einer

*) Annal. Bd. XIX. S. 288

näheren Untersuchung unterworfen worden. Es ist unbekannt, ob die Farbe ihm eigenthümlich ist, oder einem darin aufgelösten flüchtigen Körper angehört, ob es aus einem oder mehreren Oelen besteht, von denen vielleicht das eine blau, das andere farblos ist. Die geringe Menge, in der man dieses Oel enthält, seine Kostbarkeit verhindern jede ausführlichere Untersuchung. Einige Versuche mit einem aus reinen Chamillenblumen erhaltenen Oel, angestellt von Herrn Bornträger, haben folgende Resultate gegeben.

Bei der Rectification mit Wasser behält es seine tiefblaue Farbe; die ersten Tropfen sind eben so blau, wie die letzten. Das mit überdestillirte Wasser ist bekanntlich farblos. Schüttelt man es mit Aether, so hinterläfst dieser nach dem Verdunsten eine sehr kleine Menge eines fast farblosen Oels, dessen Geruch wesentlich verschieden ist von dem des blauen Oels. Das blaue Oel ist in Alkohol und in Aether mit blauer Farbe löslich.

Wird das blaue Oel bis unter 0° abgekühlt, so wird es so dickflüssig, dafs es fast wie erstarrt ist. Indessen liefs sich auf diese Art kein Stearopten daraus abscheiden, wiewohl man nicht selten in dem im Handel vorkommenden Oel, wenn es recht dick ist, deutlich Blättchen eines farblosen Stearoptens bemerkt.

Vier Analysen von dem 14 Tage lang mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gewesenen Oel gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	79,85 —	79,81 —	79,56 —	78,26
Wasserstoff . .	10,60 —	10,69 —	10,83	
Sauerstoff . .	9,55 —	9,50 —	9,61.	

Die Analysen 3 und 4 sind mit einem Oel gemacht, welches für sich destillirt worden war. Nro. 3 war die zuerst übergangene Portion, Nro. 4 die letzte. In der Retorte blieb eine braune, harzähnliche Masse. Das Gas des Oels ist vollkommen farblos.

W.

Bereitung der Benzoësäure.

Man löst gepulverte Benzoë mit Hülfe von Wärme in ungefähr dem gleichen Volumen höchst rectific. Weingeistes auf, vermischt die Lösung noch heifs, aber nach und nach, mit so viel rauchender Salzsäure, dafs das Harz gefällt zu werden beginnt, und unterwirft die Masse der Destillation. Die Benzoësäure geht dann in Gestalt von *Benzoëäther* über, theils in Tropfen abgeschieden, theils in dem alkoholhaltigen Destillat aufgelöst. Man setzt die Destillation so lange fort, als es die Consistenz der Masse zuläfst. Wird diese zu dick, so läst man sie etwas abkühlen, giefst heifses Wasser hinzu und destillirt von Neuem, so lange Aether kommt. — Das in dem Destillationsgefäfse zurückbleibende Wasser giefst man siedendheifs vom Harze klar ab. Beim Erkalten setzt es Benzoësäure ab, wahrscheinlich herrührend aus zersetztem Benzoëäther.

Das erhaltene Destillat wird mit kaustischem Kali versetzt, damit digerirt, bis aller Aether zersetzt ist, zuletzt zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure gesättigt. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure heraus.

Es sieht aus, als ob man auf diese Art den ganzen Benzoësäuregehalt des Harzes erhalte, und in Bezug auf die pharmaceutische Anwendung ist hervorzuheben, dafs die so dargestellte Säure ganz den Benzoëgeruch der sublimirten Säure hat. — Ich lasse es dahin gestellt seyn, ob die angegebenen Portionen von Harz, Salzsäure und Alkohol die zweckmäfsigsten sind. *W.*

Notiz über die Zusammensetzung der Kartoffelasche;
von Dr. *A. Vogel* jun.

Die Kartoffelasche enthält 17,5 pC. in Wasser unlöslicher und 82,5 pC. in Wasser löslicher Bestandtheile.

Die 17,5 pC. bestehen aus 9 pC. phosphorsaurer Salze und 8,5 kohlensaurer Salze. Die phosphorsauren Salze sind hauptsächlich phosphorsaurer Kalk, mit Spuren von phosphorsaurer Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd. Die kohlensauren Salze bestehen aus kohlensaurem Kalk mit wenig kohlensaurer Magnesia.

Die in Wasser löslichen Bestandtheile sind vorzüglich kohlensaure Alkalien, dann schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien, mit Spuren von Chlormetallen. Sehr auffallend ist es, dafs in dieser Asche die Quantität des Natrons gröfser seyn soll, als die des Kali's. Drei Versuche haben in dieser Beziehung sehr übereinstimmende Resultate gegeben, so dafs stets 1 pC. Natron mehr als Kali gefunden wurde. Die Gesammtquantität der Phosphorsäure beträgt 5,33 pC., die der Schwefelsäure 6,93 pC.

Kieselerde ist in der Asche nicht enthalten.

Ausgegeben am 29. Februar 1844.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIX. Bandes drittes Heft.

Ueber Allotropie bei einfachen Körpern, als eine der Ursachen der Isomerie bei ihren Verbindungen;

von *Jac. Berzelius.*

Die ungleichen Zustände, welche bei gewissen Grundstoffen beobachtet worden sind und wovon die ungleichen Formen des Kohlenstoffs als Graphit und als Diamant längst bekannte Beispiele sind, habe ich in dem, der königlichen Akademie im März 1840 eingereichten Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (p. 14) *allotropische Zustände* zu nennen vorgeschlagen. Ich suchte dabei zugleich darzulegen, dafs das, was wir bei zusammengesetzten Körpern isomerische Modificationen nennen, in gewissen Fällen seinen Grund darin haben müsse, dafs sich einer der darin enthaltenen Grundstoffe, in der einen davon in einem anderen allotropischen Zustande, als in der anderen befindet, während in anderen Fällen die Isomerie beweisbar von der ungleichen Ordnung abhängt, nach welcher die Atome der einfachen Grundstoffe sich unter einander vereinigt haben, wofür ich daselbst auch einige Beispiele anführte, welche ich hier zu wiederholen für überflüfsig halte.

Wiewohl bei dem einen und dem anderen Grundstoff solche ungleiche Zustände, welche ich hier allotropische nenne, schon längst Aufmerksamkeit erregt haben, so wurden sie doch bisher mehr als Ausnahmen von gewöhnlichen Verhältnissen angesehen.

Es ist hier meine Absicht, zu zeigen, dafs sie nicht so selten sind, dafs es wahrscheinlich eine den Grundstoffen überhaupt gemeinschaftliche Eigenschaft ist, in ungleichen allotropischen Zuständen auftreten zu können, und dafs, wenn es uns bei vielen Grundstoffen nicht glückt, diese allotropischen Zustände in der freien Form der Grundstoffe hervorzubringen, sie sich doch in vielen von ihren Verbindungen auf eine ziemlich deutliche Weise zu erkennen geben.

Seitdem die Entdeckung gemacht wurde, dafs sich der Diamant eben so wohl mit Sauerstoff zu Kohlensäure vereinigt, wie Graphit und Holzkohle, hat man die Ueberzeugung gehabt, dafs das Wägbare darin einerlei Grundstoff sey, ungeachtet der bedeutenden Verschiedenheiten in ihrer Verbrennlichkeit, ihrem specifischen Gewicht, ihrer specifischen Wärme und ihrem Verhalten zu Licht und zu Elektricität. Aber diefs mufste man als eine Ausnahme betrachten, so lange nichts Entsprechendes bei anderen Körpern bekannt war. Wir lernten nachher ähnliche verschiedene Zustände beim Kiesel und beim Phosphor kennen, und zuletzt zeigte Frankenheim 1839 *) durch sinnreiche Versuche, dafs sie auch beim Schwefel stattfinden. Derselbe machte den Vorschlag, diese ungleichen Zustände im Schreiben durch das Symbol des Grundstoffs mit Hinzufügung von α, β und γ zu bezeichnen, wodurch dann die einzelnen allotropischen Zustände, worin sich der Grundstoff befindet, ausgedrückt werden. Wiewohl Frankenheim keinen Unterschied machte zwischen der Isomerie bei zusammengesetzten Körpern und der Ungleichheit in den Zuständen der Grundstoffe, welche er unter dem gemeinschaftlichen Namen Isomerie betrachtete, so sind doch die ersten klareren Begriffe hierüber aus seiner eben erwähnten Arbeit ausgegangen. Ich will hier versuchen, diefs um einen

*) Journ. f. prakt. Chem. von O. L. Erdmann und R. Marchand XVI, 1.

kleinen Schritt weiter zu führen, und gehe daher zur Betrachtung der Verhaltens verschiedener Grundstoffe in dieser Beziehung über.

Der *Kohlenstoff* scheint drei allotropische Zustände zu haben, nämlich:

1. *Holzkohle*, welche ich mit Cα bezeichnen will. Sie zeichnet sich aus durch ihre Leichtentzündlichkeit, durch ihre Eigenschaft in der Luft bei der Temperatur zu verbrennen, welche durch ihre Verbrennung unterhalten werden kann, und endlich durch ihre grofse specifische Wärme, welche 0,24 ist. Gegen die Ansicht, dafs die Holzkohle eine besondere allotropische Modification des Grundstoffs Kohlenstoff sey, kann mit Grund die Einwendung gemacht werden, dafs sie sehr häufig Wasserstoff enthalte. Aber dafs dieser Wasserstoffgehalt mehr als eine Zufälligkeit anzusehen ist, der von der Bereitungsmethode der Holzkohle herrührt, erweist sich daraus, dafs dieser Wasserstoff daraus weggenommen werden kann, sowohl durch Erhitzen bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas, als auch durch ein, eine Weile fortgesetztes Brennen bei gelinder Glühhitze in offener Luft, ohne dafs sie in die nächstfolgende Modification übergeht, was aber in anhaltender Weifsglühhitze stattfindet.

Es giebt aber noch eine andere Methode, den Kohlenstoff in diesem allotropischen Zustande hervorzubringen, nämlich wenn man wasserfreies, kohlensaures Kali oder Natron beim gelinden Erhitzen durch Kalium reducirt, die Salzmasse dann in Wasser auflöst und die abgeschiedene Kohle auswäscht. Diese Kohle ist noch brennbarer, als Holzkohle, und sie verbrennt mit gröfserer Lebhaftigkeit, als das Pulver von dieser.

2. *Graphit*, Cβ, mit seinen wohlbekannten Varietäten: Antracit, Coak, Metallkohle u. s. w. und

3. *Diamant* = Cγ. Diese beiden zeichnen sich aus durch die Schwierigkeit, mit der sie sich verbrennen lassen. Der

Diamant schiefst in Formen des regulären Systems an, ist farblos, durchsichtig und härter als irgend ein anderer bekannter Körper. Der Graphit wird auch krystallisirt erhalten, seltener im Mineralreich, häufiger durch Kunst. Seine Krystallform konnte zwar noch nicht mit einiger Zuverlässigkeit bestimmt werden, aber so viel zeigt sich doch, dafs sie nicht auf die Formen des Diamants zurückgeführt werden kann. Die Kohle ist also in diesen beiden Modificationen dimorph. Der Graphit ist metallisch glänzend, dunkelgrau und undurchsichtig. Das specifische Gewicht des Diamants ist = 3,5. Das des Graphits übersteigt kaum 2,5. Die specifische Wärme des Diamants ist = 0,147, die des Graphits = 0,197 bis 0,20. Zwei verschiedene Grundstoffe können kaum einander unähnlicher seyn, wie diese allotropischen Modificationen ein und desselben Grundstoffs. Der Diamant ist ein Nichtleiter für die Elektricität, während Graphit und Coaks gute Leiter sind.

Die allotropischen Zustände des Kohlenstoffs unterscheiden sich also wesentlich durch ungleiches specifisches Gewicht, ungleiche specifische Wärme (welche von einander abhängig zu seyn scheinen), durch ungleiche Krystallform und durch ungleiche Leichtigkeit, sich mit Sauerstoff zu vereinigen.

Ich bemerke, dafs es uns, wiewohl wir den Kohlenstoff im Zustande von Cγ kennen, unmöglich ist, ihn darin hervorzubringen aus Kohle, die sich in einem der beiden anderen Zustände befindet, und dafs dasselbe bei anderen Grundstoffen der Fall seyn kann, dafs nämlich bei ihnen allotropische Zustände möglich sind, in die wir sie nicht versetzen können.

Ob in der grofsen Anzahl von Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, vorzüglich in der organischen Natur, und bei denen so viele Isomerien vorkommen, auch der verschiedene allotropische Zustand des Kohlenstoffs zur Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beiträgt, darüber wissen wir gar nichts. Vergleicht man aber die chemischen Eigenschaften der Kohlensäure

mit denen der Oxalsäure, so haben wir hinreichenden Grund, einen solchen Antheil zu vermuthen.

Der *Kiesel* bietet die nächste Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff in Rücksicht auf die beiden ersten allotropischen Zustände des letztgenannten dar.

Si α entsteht, wenn man den Kiesel durch Reduction mit Kalium darstellt. Er entzündet sich und verbrennt lebhaft in einer wenig erhöhten Temperatur; detonirt, wenn man ihn auf geschmolzenen Salpeter wirft; erhitzt und verflüchtigt sich mit Fluorwasserstoffsäure; vereinigt sich mit Schwefel, wenn man ihn gelinde damit erhitzt, und die entstandene Verbindung wird durch Wasser zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und unter Bildung von Kieselsäure, die sich in dem Wasser und in noch gröfserer Menge in Salzsäure auflöst.

Si β entsteht, wenn man den ersteren einer starken Glühhitze aussetzt, wobei der Kiesel eine weniger starke Glühhitze zu diesem Uebergange bedarf, als die Kohle. Er kann nun vor der Spitze der Löthrohrflamme bis zum Weifsglühen erhitzt werden, ohne dafs er sich entzündet; er kann mit Salpeter selbst bis zum anfangenden Glühen geschmolzen werden, ohne dafs er auf diesen zersetzend einwirkt; Fluorwasserstoffsäure hat keine Wirkung darauf, und er kann nicht mit Schwefel vereinigt werden.

Auch der Kiesel bringt eine Menge von isomerischen Verbindungen hervor; aber hier wird es viel deutlicher als bei dem Kohlenstoff, welchen Antheil diese allotropischen Zustände an der verschiedenen Natur jener Verbindungen nehmen. Wir haben bemerkt, dafs Si α, mit Schwefel verbunden, eine in Salzsäure und selbst in Wasser lösliche Kieselsäure liefert, woraus es ziemlich klar wird, dafs die in Salzsäure lösliche isomerische Modification der Kieselsäure den Si α zum Radical hat. Dagegen ist es, wenn man es auch nicht durch directe Versuche beweisen kann, doch ziemlich deutlich, dafs Quarz, Bergkrystall und die

durch Kunst hervorgebrachte, unlösliche Kieselsäure den Si*β* als Radical enthalten, dessen primitive Eigenschaften noch in seinen Verbindungen sichtbar sind.

Das Mineralreich bietet eine Menge von kieselsauren Verbindungen dar, vollständig löslich in Salzsäure. Glüht man sie, so zieht darauf entweder die Säure die Basen aus mit Zurücklassung der Kieselsäure oder es werden auch die Basen in der Säure unlöslich. Man hat die Löslichkeit dieser Silicate aus dem chemisch gebundenen Wasser, was sie gewöhnlich enthalten, zu erklären gesucht; aber das Wasser hat daran eigentlich keinen Theil, was man daraus ersieht, dafs Granat und Idokras, so wie sie das Mineralreich darbietet, in Salzsäure vollkommen unlöslich sind, aber darin löslich werden, wenn man sie zu Glas geschmolzen hat, wodurch sich ihr specifisches Gewicht bemerkbar vermindert. Es ist also deutlich, dafs der Wassergehalt hier keine andere Bedeutung hat, als dafs die Verbindung niemals den Einflüssen ausgesetzt gewesen ist, durch welche die unlösliche Modification entsteht, und wodurch das Wasser ausgetrieben seyn würde.

Das Mineralreich bringt ferner kieselsaure Verbindungen mit den stärksten Basen hervor, auf welche Säuren und das Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali im glühenden Flufs keine zersetzende Einwirkung ausübt. Das durch Kunst hervorgebrachte Glas ist ein weiteres Beispiel hiervon. Dafs in diesen Si*β* das Radical der Kieselsäure seyn müsse, scheint deutlich zu seyn. Aber warum Basen, wie Kali, Natron, Kalkerde u. s. w., in denselben indifferenten Zustand gegen Säuren gekommen sind, ist daraus nicht einzusehen. Wir kommen hierauf zurück.

Dafs der Schwefel drei allotropische Zustände hat, ist, wie erwähnt, durch Frankenheim's Versuche genügend ausgemittelt. Scheerer und Marchand haben gezeigt, dafs S*α* und S*β* mit ihrer ungleichen Krystallform auch eine verschiedene specifische Wärme und ein verschiedenes specifisches Gewicht

vereinigen. Frankenheim hat gezeigt, dafs $S\gamma$ eine noch geringere specifische Wärme hat, als die beiden vorhergehenden, und hat dargelegt, dafs das Abnorme in dem specifischen Gewicht des Schwefelgases davon herrührt, dafs man das Gas von $S\gamma$ gewogen hat. Dagegen wissen wir, dafs das Schwefelgas in der schwefligen Säure und im Schwefelwasserstoff, welche wahrscheinlich $S\alpha$ enthalten, sein normales Gewicht hat.

Dafs sich diese ungleichen allotropischen Zustände des Schwefels vielleicht in den verschiedenen Klassen seiner Säuren wiederfinden, ist nicht ganz unwahrscheinlich.

Der *Phosphor* hat aller Wahrscheinlichkeit nach drei allotropische Zustände, von denen sich zwei in verschiedenen Verbindungen desselben verfolgen lassen, wie ich in der Abhandlung über die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel *) dargelegt zu haben glaube. Gerade die Möglichkeit, welche sich da zeigte, diesen Verhältnissen auf der Spur zu bleiben, ist es, welche den Versuch veranlafste, ähnliche Betrachtungen auch auf andere Grundstoffe auszudehnen.

Das *Selen* ahmt den Schwefel nach, es hat seinen weichen, nicht krystallisirten Zustand, worin es zu Fäden ausgezogen werden kann und worin es dem $S\gamma$ entspricht; seinen stahlgrauen, krystallisirten und seinen schön rothen Zustand, worin es sich aus seinem gasförmigen Zustande an kältere Körper absetzt oder auf nassem Wege durch schweflige Säure, phosphorige Säure, Zink u. s. w. niedergeschlagen wird, und von denen wohl der eine dem $S\alpha$ und der andere dem $S\beta$ entspricht. Aber bis jetzt kennen wir keine Verbindungen von Selen, welche mehr als einem allotropischen Zustande desselben anzugehören scheinen.

Von *Arsenik* kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine, $As\alpha$ entsteht, wenn sich gasförmiges Arsenik, gemengt mit

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1842, p. 37 und diese Annal. Bd. XLVI. S. 154.

einem anderen erhitzten Gas, an Theile des Sublimations-Apparats ansetzt, die nicht sehr stark erhitzt werden. Es ist dunkelgrau, krystallisirt und in der Luft oxydirbar, besonders bei + 40°, wobei er zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Der andere, Asβ, entsteht, wenn das Arsenik stark erhitzt wird, oder wenn man es in einem Gefäfs sublimirt, dessen zur Ansetzung des Sublimats bestimmter Theil nahe bei dem Punkte erhalten wird, wo das Arsenik seine Gasform annimmt. Er setzt sich dann aus einer Atmosphäre nur von Arsenikgas ab. Er ist fast weifs, stark metallisch glänzend, hat ein gröfseres specifisches Gewicht, wie der vorhergehende, und ist auch in Gestalt des feinsten Pulvers an der Luft unveränderlich, selbst bei + 70° bis + 80° und vielleicht auch bedeutend über + 100°.

Die arsenige Säure hat zwei entsprechende isomerische Modificationen, und merkwürdig genug bilden sich diese ungleichen Modificationen durch Sublimation unter ganz denselben Umständen, wie die allotropischen Modificationen des Metalls selbst. Die glasähnliche Säure hat dann Asβ, und die weifse oder in Octaedern angeschossene Asα zum Radical. Das gröfsere specifische Gewicht beim Asβ findet sich bei der glasähnlichen arsenigen Säure wieder.

Von der Arseniksäure ist uns dagegen bis jetzt nur eine isomerische Modification bekannt geworden, in welcher, so weit man aus der Analogie mit der Phosphorsäure schliefsen kann, Asα das Radical ist.

Das *Tellur* ist erst in einer allotropischen Modification bekannt, aber es ist auch in dieser Hinsicht wenig untersucht. Dagegen hat sowohl die tellurige Säure, als auch die Tellursäure, zwei bestimmte isomerische Modificationen, und diese in der Art, dafs sie allotropische Modificationen in ihrem Radical vorauszusetzen scheinen, ähnlich denen des Kiesels.

Mit *Antimon* findet ganz derselbe Fall statt.

Das *Chrom* dagegen bietet sehr aufklärende Verhältnisse

dar. Bekanntlich giebt dasselbe, wenn man es durch Kohle in einer sehr hohen Temperatur raducirt hat, ein hellgraues Metall, welches weder durch Glühen, noch durch Kochen mit Königswasser oxydirt oder aufgelöst werden kann. Nur durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit Kali beim Zutritt der Luft oder durch Salpeter kann es aus diesem Zustande, den wir mit Crβ bezeichnen können, zurückgeführt werden.

Dagegen erhält man durch Reduction eines von Wasser und Oxyd freien Chromchlorids mit Kalium ein ebenfalls graues, pulverförmiges Metall, welches sich zwar nicht durch siedendes Wasser oxydirt, aber welches sich zwischen $+ 200^{\circ}$ u. $+ 300^{\circ}$ entzündet und mit vieler Lebhaftigkeit zu grünem Chromoxyd verbrennt, und welches sich unter rascher Gasentwickelung in Salzsäure auflöst. Es ist dann Crα.

Hier finden also dieselben Verhältnisse statt, wie beim Kiesel, begleitet auch von übereinstimmenden Verhältnissen zwischen Chromoxyd und Kieselsäure. Wir haben ein in Säuren lösliches Chromoxyd, welches, gleichwie die lösliche Kieselsäure, in höherer Temperatur in ein unlösliches übergeht, gleichwie die geglühete Kieselsäure. Aber während des Uebergangs findet, was uns bei dieser zu beobachten noch nicht geglückt ist, ein lebhaftes Feuer-Phänomen statt, was diesen Uebergang auch bei vielen anderen Körpern charakterisirt. Ist das Chromoxyd in dieser Modification krystallisirt, so schneidet es Glas, wie die krystallisirte Kieselsäure. Diese Modification von Chromoxyd ist in Verbindungen bekannt, nicht allein mit Schwefelsäure, sondern auch mit mehreren Basen und alle diese zeigen dieselbe Indifferenz gegen Reagentien, wie sowohl Crβ, als auch das geglühte Oxyd. Aber beim Chrom kennen wir aufserdem Verbindungen von Crβ mit anderen Körpern, als mit Sauerstoff. H. Rose hat dargelegt, dafs das Chromchlorid in fester Form in beiden Zuständen erhalten werden kann. Ihr Ansehen ist dasselbe, aber das eine ist leichtlöslich in Wasser und wird leicht durch Rea-

gentien zersetzt, während dagegen das andere unlöslich ist und dem Einfluſs von Reagentien in niedriger Temperatur widersteht. Es ist klar, daſs wir ein Chlorid von Crα und eins von Crβ haben.

Aber das Chromoxyd hat auſser den beiden eben angeführten isomerischen Zuständen noch einen dritten, nämlich den, worin es ein blaues Hydrat und rothe oder violette Salze mit Säuren bildet, und woraus es auf nassem Wege in den Zustand von grünem Oxyd, welches grüne Salze giebt, in einer Temperatur übergeht, welche nicht bis zu + 100° zu gehen braucht. In concentrirter Lösung geht es allmälig aus dem grünen in das rothe zurück. Beruht wohl diese Modification auf einem dritten allotropischen Zustande des Chroms, der uns noch unbekannt ist oder auf anderen Umständen?

Weder in der Chromsäure, noch in einer von ihren bis jetzt bekannten Verbindungen mit Basen hat man Veranlassung zu vermuthen, daſs das Chrom darin im Zustande von Crβ sey.

Das *Titan* zeigt ganz dasselbe, wie Chrom. Die Unveränderlichkeit der in höherer Temperatur gebildeten rothen Titankrystalle, sowohl beim Glühen als auch bei der Behandlung mit Königswasser, ist bekannt. Aber das Titan, welches in niedrigerer Temperatur nach der von H. Rose entdeckten Methode aus Titanchlorid durch wasserfreies Ammoniak reducirt worden ist, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Titansäure, es wird im Sieden durch starke Salpetersäure oxydirt und leicht von Königswasser aufgelöst.

Die Titansäure hat ihre beiden, diesen entsprechenden isomerischen Modificationen, und geht aus der löslichen in die unlösliche über, gleichwie das Chromoxyd, unter Hervorbringung eines Feuer-Phänomens.

Das *Tantal* zeigt, wenn es durch Kalium oder durch Kohle reducirt worden ist, nicht solche Verschiedenheiten, die mit Bestimmtheit vermuthen lieſsen, daſs es sich in ungleichen allotro-

pischen Zuständen befände. Das in höherer Temperatur durch Kohle reducirte Tantal erfordert zwar sowohl eine höhere Temperatur zu seiner Entzündung, als auch eine fortgesetzte äufsere Erhitzung zur Verbrennung, wie das mit Kalium reducirte, welches, an einem Punkt entzündet, rasch fortbrennt zu Tantalsäure, aber als Ursache dieser Verschiedenheit kann auch ein ungleicher mechanischer Zustand angenommen werden.

Inzwischen hat sowohl die Tantalsäure, als auch das Tantalchlorid, nach den Versuchen von Wöhler, isomerische Zustände, welche ganz denen des Chromoxyds und der Titansäure entsprechen, und welche entsprechende allotropische Modificationen in ihrem Radical vermuthen lassen.

Das *Uran* ist, wenn man es aus seinem Chlorür durch Kalium reducirt hat, einer der brennbarsten, einfachen Körper, und löst sich mit Heftigkeit in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Vergleichen wir diesen Zustand mit dem, was Richter von seinem durch Reduction des Uranoxyds mit Pulver von getrocknetem Ochsenblute in $1\frac{1}{2}$stündiger strenger Gebläsehitze erhaltenen Regulus angiebt, der allerdings nicht reines Uran war, aber doch hauptsächlich daraus bestand, dafs er zwar von Königswasser aufgelöst, aber von Salzsäure kaum angegriffen wurde, so hat man für die beiden isomerischen Modificationen des löslichen und unlöslichen Uranoxyduls die entsprechenden allotropischen Zustände ihres Radicals.

Was die *geschmeidigen Metalle* betrifft, so ist es bei ihnen schwieriger, Spuren von entsprechenden Verhältnissen aufzufinden; aber einige sind doch vorhanden und verdienen Aufmerksamkeit.

Das *Zinn*, welches in so vielen Beziehungen die Verhältnisse des Titans befolgt, hat ein Oxyd, welches mit der Titansäure isomorph ist, und welches in ganz denselben beiden Arten von isomerischen Modificationen, wie die Titansäure, vorkommt. Wenn diese bei der Titansäure von ungleichen allotropischen

Zuständen des Radicals abhängen, so mufs dasselbe auch beim Zinnoxyd oder, wie dasselbe auch genannt zu werden pflegt, bei der Zinnsäure stattfinden.

Iridium und *Osmium* können in dem durch Kunst hervorgebrachten reducirten Zustande nicht von dem grofsen specifischen Gewicht erhalten werden, welches dieselben in dem Zustande auszeichnet, worin sie im Mineralreiche vorkommen, in einem Zustande von Indifferenz gegen Reagentien, der bewirkt, dafs sie sich nicht einmal mit anderen im Weifsglühen schmelzenden Metallen vereinigen lassen, sondern mit unverändertem Zusammenhang und unveränderter Form abfallen, wenn das Metall aufgelöst wird. Es glückt uns eben so wenig, sie durch Kunst in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, als die Kohle in Diamant zu verwandeln.

Dagegen verbrennt das Osmium in der Form, worin es bei unseren Versuchen erhalten wird, beim Erhitzen leicht zn einem flüchtigen Oxyd. Das Osmium hat aufser dem noch niedrigere Oxyde, als dieses, welche durch Wasserstoffgas ohne äufsere Wärme reducirt werden, während das flüchtige Oxyd in Wasserstoffgas sublimirt werden kann, ohne dafs es sich verändert, und sich erst reducirt, wenn man beide Gase durch ein glühendes Rohr leitet. Diefs steht mit gewöhnlichen Verhältnissen im Wiederspruch. Die höheren Oxydationsgrade werden durch Wasserstoffgas leichter, als die niedrigeren reducirt. Hier findet das Umgekehrte statt. Kann diefs wohl dadurch erklärt werden, dafs sich das Osmium in dem flüchtigen Oxyd in einem anderen allotropischen Zustande befindet, als in den niedrigeren Oxydationsgraden? Ich bemerke, dafs wenn man die Osmiumsäure reducirt, z. B. mit schwefliger Säure, nicht diese niedrigen Oxyde entstehen, sondern ein ganz anderes niedrigeres Oxyd, welches blau gefärbt und löslich ist.

Iridium ist nach Döbereiner, wenn man es auf nassem Wege durch Ameisensäure reducirt hat, in Königswasser löslich.

Das auf trocknem Wege reducirte löst sich nicht darin, ungeachtet es eben so pulverförmig ist. So wie es im Mineralreiche mit $^1/_5$ Platin verbunden vorkommt, hat es das specifische Gewicht des Platins. Aber das specifische Gewicht des künstlich dargestellten Iridiums steigt selten bis auf 16,0. Die Untersuchungen über die specifische Wärme der Körper haben zu dem Resultat geführt, dafs die Multiplication ihrer Atomgewichte mit ihrer specifischen Wärme für alle einerlei Summe geben mufs, folglich mufs auch bei gleichem Atomgewicht die specifische Wärme gleich seyn. Bei diesen Untersuchungen schenkte man den ungleichen allotropischen Modificationen keine Aufmerksamkeit, weil sie damals so gut wie noch unbekannt waren. Aber man strandete bei denen des Kohlenstoffs, welche alle eine verschiedene specifische Wärme zeigten. Diese Ausnahme findet auch beim Iridium Statt. Platin und Iridium haben ein gleiches Atomgewicht, woraus auch eine gleiche specifische Wärme folgen müfste. Aber das Platin hat bei einem specifischen Gewicht von 22,55 nach Regnault's Versuchen eine specifische Wärme von 0,03243, womit auch Dulong's und Petit's Versuche nahe übereinstimmen. Dagegen hat das auf künstlichem Wege reducirte Iridium bei einem specifischen Gewicht von nicht völlig 16,0 eine specifische Wärme von 0,03683, was ein gutes Siebentel mehr beträgt. Dieses Iridium unterscheidet sich also von dem natürlichen durch die Charaktere, welche zwei verschiedene allotropische Zustände auszeichnen, und legt man hierzu den zuerst angeführten, in welchem sich das Iridium in Königswasser auflöst, so sieht es wirklich aus, als hätte das Iridium drei allotropische Zustände. Auch zeigen sich beim Studium seiner Verbindungen Verschiedenheiten, die wohl darauf hindeuten können, dafs das Iridium darin in ungleichen, allotropischen Zuständen enthalten ist.

Aber das, was bei dem Iridium stattfindet, mufs aller Analogie nach auch beim Platin, Palladium und Rhodium vermuthet

werden können, wenn es auch bis jetzt unserer Erfahrung entgangen ist.

Geht man die Eigenschaften der übrigen Metalle durch, so findet man hier und da Spuren von analogen Verhältnissen, die bis jetzt noch so wenig durch Versuche verfolgt worden sind, dafs keine sichern Schlüsse daraus gezogen werden können. Ich will einige anführen.

Das Kupfer, reducirt durch Wasserstoff in einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen ging, verwandelt sich in der Luft in kurzer Zeit durch seine ganze Masse hindurch in Kupferoxydul, und wird es eine Weile mit einer getroffenen Menge von Schwefel zusammengerieben, so vereinigt es sich nach Winkelblech's Erfahrung damit unter Feuererscheinung. Wird dagegen Kupferoxyd durch Wasserstoffgas im Glühen reducirt, wiewohl weit unter der Temperatur, worin das Kupfer erweicht oder anfängt zu schmelzen, so erhält sich das Kupfer Jahre lang in der Luft unverändert, und es läfst sich nicht ohne äussere Wärme mit Schwefel vereinigen*). Eisen, Kobalt und Nickel entzünden sich, wenn sie durch Wasserstoffgas in einer Temperatur unter der Glühhitze reducirt worden sind und dann nach dem Erkalten in die Luft kommen; schüttet man sie sogleich in Wasser, um die Entzündung zu vermeiden, so entzünden sie sich, wenn sie nach dem Herausnehmen anfangen trocken zu werden. Wird dieses Verhalten mit dem verglichen, welches im Glühen reducirtes Eisen besitzt, so wie mit derjenigen Modification des Eisens, welche als Leiter eines hydroelektrischen Stroms Sauerstoffgas giebt, ohne oxydirt zu werden, so will es den Anschein gewinnen, als rührten diese Ungleichheiten in den Eigenschaften

*) Ich mufs bei dieser Gelegenheit auch den Zustand des Kupfers in's Gedächtnifs zurückrufen, in welchen dasselbe durch gelindes Glühen in einem anhaltenden Strom von Ammoniakgas versetzt wird. Es ist dann nach dem Erkalten hellgrau, äufserst spröde und von körnigem Bruch. Gewifs hat dasselbe das Ansehen von einer eigenthümlichen, allotropischen Modification.

von etwas Anderem her, als nur von einer Verschiedenheit in seinem mechanischen Zustande.

Wird phosphorsaures Eisenoxyd mit Kohle vor dem Gebläse reducirt, so erhält man bekanntlich einen Regulus von Phosphoreisen. Beide Bestandtheile darin gehören zu denen, welche grofses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff haben und die Producte der Vereinigung mit Sauerstoff besitzen eine ausgezeichnete Neigung zu ihrer wechselseitigen Vereinigung. Dessen ungeachtet wird diese Verbindung im Glühen äufserst schwierig oxydirt, von verdünnten Säuren gar nicht angegriffen, und zu ihrer Oxydirung mit Salpetersäure ist es erforderlich, dafs diese Säure sehr stark, dafs das Phosphoreisen zu feinem Pulver gerieben sey und dafs man das Gemenge einem anhaltenden Sieden aussetzt. Die Ursache der Veränderung kann nicht in ihrer Vereinigung liegen, weil ihre Neigung, auch im oxydirten Zustande mit einander verbunden zu bleiben, nach gewöhnlichen Verhältnissen vielmehr das Vereinigungsstreben zum Sauerstoff vergröfsern müfste; sie mufs in etwas Anderem liegen, und man kann schwerlich auf eine wahrscheinlichere Vermuthung kommen, als auf einen veränderten allotropischen Zustand, ähnlich denen, welche wir beim Kiesel, Chrom und Titan mit β bezeichnet haben. Ist aber diefs ein richtiger Schlufs, so folgt daraus, dafs sich dieser allotropische Zustand, auch wenn er bei unseren Versuchen nicht bei den isolirten Grundstoffen hervorgebracht werden kann, doch in Verbindungen hervorrufen läfst.

Das Mangan hat bekanntlich nach der Reduction mit Kohle vor dem Gebläse die Eigenschaft, sich ohne Beihülfe von äufserer Wärme zu oxydiren, sowohl in der Luft, als auch unter Wasserstoffgas-Entwickelung in Wasser. Aber Sefström hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dafs es, wenn man es zusammen mit Kieselsäure reducirt, wodurch eine Verbindung erhalten wird, die 6 bis 8 pC. Kiesel enthält, einen Regulus bildet, der im Ansehen nicht von dem gewöhnlichen abweicht, dem aber

nicht allein die vorhin angeführten Eigenschaften mangeln, sondern der auch Glühen verträgt, ohne sich zu oxydiren, und welcher nicht von siedendem Königswasser angegriffen wird. Bei einem so überwiegenden Gehalt an Mangan kann diese mangelnde Oxydirbarkeit nicht der mechanischen Ursache zugeschrieben werden, dafs sich eine Haut von Kieselsäure bilde, die das darunter Liegende schütze, indem sich ein viel kieselhaltigeres Platin in Königswasser lösen läfst. Sie liegt in den veränderten Eigenschaften der Materie, und es sieht aus, als hätte der Kiesel in seinem Zustande von Siβ das Vermögen, das Mangan in den Zustand von Mnβ überzuführen, bei einer Temperatur, in welcher das Mangan allein seinen primitiven allotropischen Zustand behält.

Aber da diefs mit dem regulinischen Mangan stattfinden kann, so mufs dieses ein entsprechendes Oxydul haben, worin Mnβ das Radical ist; und die Kieselsäure mit Siβ als Radical mufs auch das Manganoxydul in diesen Zustand versetzen können, und also ein vollkommen indifferentes kieselsaures Manganoxydul hervorbringen können. Dadurch geht ein Licht auf über die Natur des natürlichen, rothen Mangankiesels, $\dot{M}n_3 \dddot{S}i_2$, welcher vollkommen indifferent gegen die stärksten Säuren ist, auch wenn Salpetersäure als höher oxydirend hinzukommt.

Man kann hierbei nicht übersehen, dafs das, was mit einem Metall möglich ist, welches zu den elektropositiveren gehört, die die Wissenschaft kennt, auch mit anderen ähnlichen elektropositiven oder elektropositiveren wird stattfinden können, und wir haben dann eine Erklärung für die vielen Silicate mit starken Basen, als Alkalien, alkalischen Erden, Manganoxydul, Eisenoxydul etc., welche vollkommen indifferent gegen die stärksten Reagentien sind, womit man sie auf nassem Wege behandelt.

Hieraus würde dann folgen, dafs alle Grundstoffe einen allotropischen Zustand haben können, welcher den hier erwähnten und mit Bestimmtheit erkannten von Cβ, Siβ, Crβ und Tiβ entspricht, und dafs dieser Zustand, wenn es auch nicht glückt, ihn

bei dem isolirten Grundstoff hervorzubringen, doch entstehen kann, wenn er sich mit einem anderen Grundstoff in Verbindung befindet, der sich leichter in diesen Zustand bringen läfst, wenn die Umstände vorhanden sind, welche diesen letzteren Grundstoff in den Zustand versetzen, welchen wir mit β bezeichnen.

Auf diese Weise würde es begreiflich werden, wefshalb aus den Verbindungen, welche Antimonsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kieselsäure etc. mit Metalloxyden bilden, die auf nassem Wege bereitet so leicht die Base abgeben, keine Spur von dieser ausgezogen werden kann, nachdem die Verbindung durch Glühen in den anderen Zustand übergegangen ist, indem nämlich der Uebergang des Radicals der Säure in den Zustand von β auch den Uebergang des Radicals der Base in denselben Zustand herbeigeführt hat.

Ueberblickt man dann das grofse Feld von zusammengesetzten, unorganischen Körpern, die bis jetzt bekannt geworden sind, so erkennt man überall Beispiele von Verbindungen zwischen Grundstoffen von verschiedener Art, welche dem Zustand der Radicale anzugehören scheinen, den wir β nennen, und welche ausweisen, dafs der gröfste Theil der bekannten Grundstoffe in denselben treten kann. So z. B. zeigt das indifferente Chromchlorid, dafs Salzbilder an diesem Zustande Theil nehmen können.

Die Schwerverbrennbarkeit des Stickstoffkohlenstoffs kann davon herrühren, dafs er den Kohlenstoff in Gestalt von $C\beta$ enthält. Aber die Schwerverbrennbarkeit des Phosphorstickstoffs läfst sich auf keine andere Weise erklären, als das sich der Phosphor darin, gleichwie in dem Phosphoreisen, in dem Zustande von Indifferenz befindet, welchen wir hier mit β bezeichnen. Will man mit Vermuthungen weiter gehen, so läfst es sich denken, dafs der Grund der vollkommenen Indifferenz des Stickgases für Verbindungen darin liegt, dafs es sich immer in diesem Zustande befindet, und dafs, wenn es sich mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff vereinigt, die Umstände dasselbe daraus zurückführen müssen.

Vor anderen Körpern sind in dieser Beziehung die kürzlich von Balmain entdeckten Verbindungen von Bor und Stickstoff mit Metallen zu nennen. Selbst die Kalium-Verbindung ist unlöslich in Wasser, Säuren und Königswasser, sie oxydirt sich nicht beim Glühen in trocknem Sauerstoffgas, sie verändert sich nicht, wenn man sie in einem Strom von trocknem Chlorgas gelinde glüht.

Das nun Dargestellte ist zwar allzusehr auf dem Felde der Vermuthungen eingesammelt, doch aber mögen wohl diese Ansichten nicht ohne allen Grund seyn. Der Gegenstand verdient erwähnt zu werden, und wenn ihm mehrere Forscher ihre Aufmerksamkeit schenken, so wird sicher das zu sehr Gewagte in den von mir aufgestellten Vermuthungen ausgemerzt, aber auch Das, was darin wohl begründet seyn kann, bedeutend erweitert werden.

Ueber das steinkohlenführende Terrein der Toscanischen Maremma;

von *R. Bunsen.*

Bei einem mit meinen Freunden Pilla und Matteucci von Pisa aus unternommenen Ausfluge nach den Suffionen der Maremma bot sich zugleich die erwünschte Gelegenheit dar, einige geognostische Beobachtungen in den Umgebungen von Monte Massi und Monte Bamboli anzustellen, welche durch die unter sehr beachtenswerthen Verhältnissen soeben dort aufgefundenen bedeutenden Steinkohlenflötze für die Kenntnifs der geognostischen Verhältnisse Mittelitaliens sowohl, als für die wachsende Industrie dieses Landes von grofser Bedeutung werden dürften.

Weniger vertraut mit den eigenthümlichen Verhältnissen,

welche die Gebirgssysteme des südwestlichen Europa's charakterisiren, ist es mir zwar nicht möglich gewesen, zu einer bestimmten Ansicht über das Alter dieser steinkohlenführenden Formation zu gelangen. Allein ich halte demungeachtet einige dort gesammelte Beobachtungen insofern der Mittheilung nicht für unwerth, als dieselben vielleicht dazu beitragen können, die Aufmerksamkeit der Geognosten auf einen wenig durchforschten Theil des mittleren Italiens zu lenken, der zu den interessantesten dieses Landes gehört, und den Schlüssel zu einer genaueren Parallelisirung der Apenninischen Gebilde zu enthalten scheint.

Die erste Veranlassung zur Auffindung dieser merkwürdigen Kohlenflötze ist von Seiten der Grofsherzoglichen Regierung gegeben worden, welche schon vor vier Jahren in der Nähe von Monte Massi einen Versuchsbau auf Steinkohlen betreiben liefs. Die Arbeiten wurden indessen damals nach einigen unvollkommenen und fruchtlosen Versuchen bald wieder eingestellt. Das Verdienst der Auffindung bauwürdiger Kohlenflötze dagegen gebührt Herrn Petiot, der mit ausgezeichneter Sachkenntnifs und unermüdlichem Eifer die Arbeiten für eine, zur Ausbeutung dieser Steinkohlenlager zusammengetretene Actiengesellschaft begonnen und zu einer Zeit zum glücklichen Ziele geführt hat, wo die allgemeine Stimme der Italienischen Geognosten seinen Bestrebungen nichts weniger als günstig war. Hr. Petiot hat die geognostischen Verhältnisse dieses so wenig bekannten Theils der Maremma auf das Gründlichste durchforscht, und seine bereitwillige Zuvorkommenheit hat es uns möglich gemacht, in der kurzen Zeit unseres Dortseyns eine Reihe von Beobachtungen an Punkten zu sammeln, die in diesem der furchtbaren Malaria wegen verödeten Landstriche nur dem Ortskundigen zugänglich sind.

Die kohlenführende Gebirgsart ist zunächst bei Monte Massi in einem Bassin abgelagert, welches durch mehrere von NW.

nach SO. sich erstreckende Euphotithügel, in deren Nähe sich einige Trachytkuppen erheben, gebildet wird, und das in die weite, bis an die Küste sich erstreckende Ebene von Grosseto ausläuft. An den Ufern des Raspolino, eine halbe Wegstunde abwärts von Monte Massi, stehen die Schichtenköpfe der Ablagerung zu Tage, und lassen sich ihrer ganzen Erstreckung nach mit einzelnen Unterbrechungen verfolgen. Das Streichen ist sehr constant, ungefähr 20° westlich mit südwestlichem Fallen von 30°. Die Reihenfolge der Schichten, wie sie sowohl in der nahe gelegenen Grube, als auch in der zu Tage stehenden Ablagerung sich erkennen läfst, ist von oben nach unten gerechnet folgende:

1° Schwerzersprengbares, mergeliges Thongestein, mit Nieren von thonigem Sphärosiderit, unkenntliche zertrümmerte Conchylienreste führend, und das erste Kohlenflötz enthaltend.

2° Grauer, feinkörniger, bituminöser Sandstein mit vielen monocotyledonischen und *dicotyledonischen* Pflanzenresten.

3° Weifser Sandstein mit ähnlichen Thier- und Pflanzenresten.

4° Zweites Kohlenflötz, mit einem Dache von festem, weifsem, an Pflanzen- und Conchylienresten reichen Sandstein.

5° Euphotitconglomerat.

6° Drittes Kohlenflötz.

7° Euphotitconglomerat.

Die Mündung des Schachts von Monte Massi, welche 175m unter dem Gipfel des Euphotithügels liegt, auf welchem diese Ortschaft erbaut ist, erhebt sich nur 53m über das Niveau des nahen mittelländischen Meeres. Im Schacht selbst hat man bis zum 20. Juni 1843, wo die Arbeiten, der Malaria wegen, bis zum November unterbrochen werden müssen, bereits eine Tiefe von 323m unter dem Meeresniveau erreicht, ohne dafs das zweite Kohlenflötz bisher erteuft worden wäre. Obwohl die Arbeiten sehr leicht von Statten gehen, da man weder mit zähem Gestein, noch mit Grubenwassern zu kämpfen hat, so

bietet sich doch ein anderer sehr auffallender Umstand dar, welcher dem weiteren Vordringen in die Tiefe mit der Zeit ein bedeutendes Hindernifs entgegensetzen dürfte. Es findet nämlich eine höchst merkwürdige Zunahme der Erdwärme in diesem Schachte Statt, welche sich sogar schon durch das Gefühl auf eine überraschende Weise bei dem Einfahren zu erkennen giebt, und nach einer im Grubengestein angestellten Messung nicht weniger als 1° C. für 14m,7 beträgt. Die Temperatur des Gesteins an der Oberfläche ist 16°2 C., und steigert sich in der bisher erreichten grösten Tiefe bis auf 39,°2 C. Diese ungewöhnliche Zunahme der Bodentemperatur kann keineswegs localen, durch die Nähe der Kohlenflötze bedingten Ursachen zugeschrieben werden, da sie sich auf eine nicht unbedeutende Erstreckung der Maremma ausdehnt. Alle Erscheinungen berechtigen vielmehr zu der Annahme, dafs der ganze der Insel Elba gegenüberliegende Küstenstrich die Decke eines grofsen pseudovulcanischen Systems bildet, das in den Dampferuptionen von Monte Rotondo, Monte Cerboli etc. die Repräsentanten seiner Krater besitzt. Man beobachtet in der That eine um so gröfsere Zunahme der Bodenwärme, je mehr man sich diesen merkwürdigen Punkten nähert. Bei Monte Bamboli, welches zwischen Monte Massi und Monte Rotondo fast in der Mitte liegt, beträgt die Temperaturzunahme des Gesteins in dem dortigen Schacht 1° C. auf 7,m4. Die Temperatur ergab sich daselbst 3m unter der Oberfläche zu 17,°1 c. und bei 68m, der damaligen Tiefe des Schachtes, zu 25,°8 c. Verfolgt man endlich die Richtung von Monte Bamboli nach Monte Rotondo, so erblickt man, wo die Aussicht auf dieses Städtchen sich öffnet, in nordwestlicher Richtung die ersten Suffionen, welche in der Nähe des Lago di Monte Rotondo und in diesem selbst sich befinden. Man hat hier ganz kürzlich bei Gelegenheit der Anlage einer Boraxsäurefabrik sehr interessante Bohrversuche angestellt, und dabei eine Zunahme der Bodenwärme beobachtet, welche der in dem Krater der Solfatara bei

Puzzuoli stattfindenden, nicht nachsteht. Schon bei einer Tiefe von 15m bis 20m ist hier die Temperatnr des kochenden Wassers erreicht. Man sieht aus diesen Tiefen Dampfstrahlen unter Brausen und Zischen wie aus dem Sicherheitsventil eines Dampfkessels mit unwiderstehlicher Gewalt hervorbrechen. Ich habe mich überzeugt, dafs die Natur und das Verhalten dieser Dämpfe und Gase sich durch nichts von den Exhalationen unterscheidet, welche dem noch vor nicht sehr langer Zeit thätigen Krater der Solfatara entströmen. Die Schichtenstellung und petrographische Beschaffenheit des kohlenführenden Gesteins in der Grube bei Monte Bamboli ist der von Monte Massi durchaus analog. Auch hier beobachtet man genau dasselbe nordwestliche Streichen und südöstliche Fallen; nur fehlt hier das erste Kohlenflötz, und die darüberliegenden Schichten. Der Schacht ist in einem harten, thonigen Mergelgestein aufgesetzt, und durchdringt die in der obigen Schichtenfolge unter 3° und 4° aufgeführten Lagen bis zu einer Tiefe von 68m, wo das zweite und bauwürdige Kohlenflötz beginnt. Dieses besitzt eine gleichbleibende Mächtigkeit von fast 2m und ist bereits 36m bis 40m weit in der Richtung des Streichens verfolgt. Auf dieser ganzen Erstreckung zeigt es mit ausgezeichneter Regelmäfsigkeit ein gleichbleibendes Fallen von 30°. Einige Italienische Geognosten haben das hier geförderte Brennmaterial zu den Braunkohlen gezählt. Allein weder eine oberflächliche Betrachtung, noch eine gründliche Untersuchung desselben berechtigt zu einer solchen Annahme. Die Kohlen besitzen alle physikalischen und chemischen Kennzeichen der Steinkohlen. Vor dem Löthrohr verbrennen sie mit hellleuchtender, rufsender Flamme, unter theilweiser Schmelzung eine schwerverbrennliche, aufgeblähte Kohle hinterlassend, welche alle Charaktere der Coaks zeigt. Aus der Flamme entfernt, glimmen sie nicht fort, wie Braunkohlen, sondern verlöschen sogleich. Bei dem Glühen in verschlossenen Gefäfsen geben sie, neben einer grofsen Menge Kohlensäure, ölbildendes Gas,

Grubengas, und eine empyreumatische Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch, und alle übrigen Kennzeichen des Steinkohlentheers besitzt.

Nach einer mit einer mittleren Qualität derselben angestellten Analyse bestehen sie aus:

Kohlenstoff	73,63	—	74,0
Wasserstoff	5,28	—	4,9
Stickstoff / Sauerstoff	17,89	—	17,0
Asche	3,20	—	4,1
	100,00		100,00.

Sie nähern sich daher in ihrer Zusammensetzung den Steinkohlen von Belestat, welche nach Regnault's Analyse bestehen aus:

Kohlenstoff	75,41
Wasserstoff	5,70
Stickstoff / Sauerstoff	17,91
Asche	0,98
	100,00.

Man sieht, dafs dieses Brennmaterial den backenden Steinkohlen, und in Beziehung auf seinen Brennwerth, den bessern Kohlensorten beigezählt werden mufs.

Die Umgebungen von Monte Massi sind wenig geeignet, die Frage über das Alter dieser steinkohlenführenden Gebilde zu entscheiden, da das Verhältnifs derselben zu den Gebirgsarten, welche den Rand der gegen die Küste hin abfallenden Ebene bilden, hier nicht aufgeschlossen ist. Nur soviel läfst sich mit Sicherheit annehmen, dafs die Hebung des Euphotits mit der Bildung der kohlenführenden Conglomerate gleichzeitig erfolgt oder ihnen vorangegangen seyn mufs. Eben so gewifs ist es, dafs die Ursachen, welche die unter dem Namen Macigno

und Alberese begriffenen Kreidegebilde emporgehoben haben, zu einer Zeit thätig gewesen seyn müssen, wo die Comglomerate bereits gebildet waren, denn beide haben an dieser Hebung Theil genommen.

Fafst man nur die lithologische Beschaffenheit dieser Gebilde ins Auge, so wird man überrascht, durch die grofse Uebereinstimmung, welche sie in ihrem Gesammthabitus mit gewissen Gliedern des älteren Steinkohlengebirges darbieten. Die Uebereinstimmung ist so grofs, dafs man ohne eine genauere Prüfung ihrer zoologischen Charaktere diese Formation in der That vor Augen zu haben glaubt. Allein eben diese Charaktere beweisen auf das Bestimmteste, dafs sie einer weit jüngeren Periode angehören, indem sie weder Farrenkräuter, noch andere für die Steinkohlenformation charakteristische Pflanzenformen enthalten, dagegen um so reicher sind an Blätterabdrücken dicotyledonischer Pflanzen. Eine genauere Bestimmung des Alters aus den dort gesammelten Thier- und Pflanzenresten ist indessen bei dem chlecht erhaltenen Zustande derselben für jetzt noch unmöglich, wie sich aus der nachstehenden Uebersicht derselben ergeben wird.

I. Pflanzen.

a) Schilfartige Abdrücke, $2\frac{1}{2}'''$ breit, sehr undeutlich;

b) linealische ganzrandige Blätter, $6'''$ lang, $1'''$ breit, mit Tannennadeln allein zu vergleichen;

c) Samen?, einem Pinussamen ähnlich, $3'''$ lang, $1\frac{1}{3}'''$ breit; der eine Rand ist geradlinigt, der andere unten gebogen, dann gerade, so dafs der Samen unten breit und abgerundet, oben spitz ist;

d) zwei Abdrücke einer ährenförmigen Frucht, $18'''$ lang, $5\frac{1}{2}'''$ breit; in der Länge sind etwa 7, in der Quere 5 Reihen länglich eiförmiger Früchtchen;

e) zwei Dicotyledonenblätter, $14'''$ breit, in Gestalt und Vertheilung der Blattnerven etc., Buchenblättern sehr ähnlich;

f) ein Dicotyledonenblatt, 36‴ lang, 19‴ breit, länglich eiförmig; die Seitenrippen machen mit der Mittelrippe einen ziemlich spitzen Winkel;

g) ein zusammengesetztes Blatt, 8‴ lang, 2½‴ breit, einer Schafgarbe ähnlich; jederseits sitzen 12—15 Fiedern, die ziemlich fleischig und halbmondförmig gebogen sind, mit der Concavität nach oben.

Also entschiedene Dicotyledonenreste; keine Spur von Farrenkräutern.

II. Conchylien.

a) Am häufigsten ist ein Mytilus, welcher sich der Modiolaform nähert und in einigen Exemplaren sogar, streng genommen, dafür gelten müfste. Das vollkommenste Exemplar ist 6‴ lang, 2⅓ breit, ähnlich dem M. Brardii. Andere Exemplare oder vielmehr eine andere Art, welche noch häufiger ist, sind 6¼‴ lang, 4¼‴ breit. Die Oberfläche ist glatt. Der M. pygmaeus aus dem Bergkalk von Ratingen weicht von der ersten Form, aufser der geringen Gröfse, durch den gewölbten Bauchrand ab. Der M. antiquus Goldf., dessen Goldfufs unter M. pigmaeus erwähnt, als Steinkern aus der Grauwacke von Altenahr, mag in der Gestalt mehr übereinstimmen. Eine genauere Bestimmung lassen die Exemplare bei der ohnehin grofsen Uebereinstimmung der Mytilusarten nicht zu.

b) eine Cardita, 4½‴ lang, 2¾‴ hoch, in Gestalt an die lebende C. calyculata erinnernd, mit 10—11 scharfkantigen, schmalen Rippen oder vielmehr nur erhabenen Linien;

c) Deckel von Paludina? 2‴ lang, 1¼‴ breit, die eine Seite fast gerade; concentrisch gestreift, fast genau wie bei P. tentaculata L.;

d) höchst verdrückte, quergestreifte Schneckenschalen, von 5½‴ Durchmesser und darüber, welche möglicher Weise von einer gröfseren Paludina herrühren könnten;

e) sehr verdrückte, thurmförmige Schneckenschalen, 7¼‴ lang, 2¼ ‴dick. Was sich noch von Sculptur daran erkennen läfst, spricht für Pleurotoma oder Melania.

III. Fische. Zwei Zähne.

IV. Zweifelhafte Reste.

a) Netzförmige Ueberzüge auf Muscheln, die man für Eierlaich halten könnte. Die einzelnen Maschen sind eliptisch beiderseits wohl abgerundet, und messen im längeren Durchmesser ½‴.

b) platte und cylindrische Körper, mitten in der Kohle liegend, von mäusegrauer Farbe; der eine mifst 4″ in die Länge, 2¼ in die Breite und ist dennoch nicht vollständig; seine Dicke beträgt 2‴, an der Oberfläche platt und glänzend, an anderen Stellen verdrückt, uneben, und mit wellenförmigen Höckern versehen, auf dem Bruch porös. Sie bestehen hauptsächlich aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, und scheinen nichts anderes als veränderte Knochen- und Koprolithenreste zu seyn;

c) eine Frucht? höchst undeutlich und verdrückt, mitten in der Kohle liegend, aus kohlensaurem Kalk bestehend, einer Wallnufs nicht unähnlich.

Man sieht, dafs eine hinlänglich genaue Bestimmung dieser unvollkommen erhaltenen Reste, die einen Anhaltspunkt zur Parallelisirung dieser Gebilde mit anderen bekannten zu geben geeignet wären, unmöglich ist. Gröfsere Aufschlüsse dagegen sind von den Lagerungsverhältnissen zu erwarten, welche in der Nähe der Fattoria di Monte Bamboli auftreten. Die Ablagerung steht hier in dem vom Ritorto bewässerten Thalgrunde zu Tage, der durch ziemlich steil ansteigende, aus Alberese bestehende Hügelreihen gebildet wird. Zunächst zeigt sie sich, einige hundert Schritte von der dortigen Grube entfernt, in einem kleinen engen, nach SO. ansteigenden Thaleinschnitt. Die Schichten erscheinen hier in fast sohliger Lagerung, und sind daselbst nach

einer dem allgemeinen Streichen entsprechenden Hebungslinie aus ihrer ursprünglichen Stelle gerückt. Ihr Verhältnifs zu den erst in weiter Entfernung anstehenden Albereseschichten läfst sich leider nicht direct erkennen, dürfte indessen durch einige zweckmäfsig angelegte Versuchsstellen leicht zu ermitteln seyn. Ganz analoge Verhältnisse beobachtet man in einem kleinen Querthal, aus dem sich der Ripiastrello, ungefähr eine halbe Wegstunde oberhalb der Grube, in den Ritorto ergiest. Auch hier hat eine Veränderung der Schichten nach einer gleich gerichteten Hebungslinie stattgefunden. In kurzer Entfernung von dieser Hebungslinie stehen die Albereseschichten zu Tage und zeigen ein widersinniges Fallen gegen die im tiefer liegenden Niveau anstehende, kohlenführende Lagen. Der Wechsel der Gebirgsarten selbst ist hier indessen ebenfalls nicht aufgeschlossen.

Alle diese Beobachtungen reichen daher, wie man sieht, nicht aus, um die Lagerungsverhältnisse dieser Kohlengebilde mit Sicherheit festzustellen. S a v i, dessen ausgezeichnete Verdienste um die Kenntnifs der geognostischen Verhältnisse Italiens bekannt sind, glaubt, dafs die Entstehung derselben in die unmittelbar auf die Kreide gefolgte Tertiärperiode zu setzen sey, und stüzt sich dabei auf seine an andern Orten angestellten Beobachtungen. Ohne diese Ansicht bestreiten zu wollen, die sich auf Beobachtungen gründet, welche mir bei der kurzen Zeit meines Aufenthalts in der dortigen Gegend nicht zugänglich waren, halte ich doch eine fortgesetzte, von jeder vorgefafsten Meinung freie Untersuchung für nothwendig.

Schon das Vorkommen von vollkommen entwickelten Steinkohlen in einem Tertiärgebilde, noch mehr aber die bedeutende und gleichbleibende Mächtigkeit der aufgeschlossenen Kohlenflötze, so wie endlich die auf so entlegenen Punkten gleichbleibende, den Verhältnissen des Hauptgebirgsstocks conforme Schichtenstellung mufs die gegründetsten Zweifel gegen den tertiären Ursprung dieser Massen erwecken. Nimmt man ferner hinzu,

dafs alle Erscheinungen, welche die Umgebungen von Monte Massi und Monte Bamboli darbieten, mehr für einen secundären Ursprung sprechen, so wird man so lange kaum umhin können, in diesem Gebilde eins der kohlenführenden Glieder der Oolithenreihe zu vermuthen, bis die paradoxe Annahme so mächtiger und entwickelter *Stein*kohlenflötze in einem Tertiärgebilde durch wiederholte Beobachtungen Anderer gerechtfertigt erscheint.

Einwirkung des Chlors auf chromsaures Kali;

von *Ed. Fremy.*

Leitet man über neutrales, chromsaures Kali, das in einer Porzellanröhre bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, trocknes Chlorgas, so wird dasselbe vollständig absorbirt; es bildet sich Chlorkalium und Chromoxyd, welches unter diesen Umständen in langen, glänzenden Tafeln krystallisirt.

Die Temperatur ist hierbei nicht ohne Einflufs auf die Beschaffenheit des Chromoxyds. Bei dunkler Rothglühhitze sind die Tafeln grün, bei sehr lebhafter Rothglühhitze sind die Krystalle nicht mehr grün und zerreiblich, wie im ersten Falle, sondern braun, sehr hart und denen ähnlich, welche Wöhler erhielt, indem er chromsaures Chromsuperchlorid durch eine rothglühende Porzellanröhre trieb.

Die Krystallisation des Chromoxyds unter den angegebenen Umständen wird wahrscheinlich durch die Gegenwart des Chlorkaliums vermittelt; sie erfolgt auf eine analoge Weise, wie die des Eisenoxyds beim Calciniren von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Kochsalz.

Läfst man bei hoher Temperatur Chlor auf ein Gemenge

von chromsaurem Kali und Kohle einwirken, so verflüchtigt sich wasserfreies Chlorür; in der Porzellanröhre bleibt ein rosenrothes Doppelchlorür von Chrom und Kalium, welches in hohem Grade deliquescent ist und durch Wasser in Chlorkalium und Chromchlorür zersetzt wird *).

Ueber die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und über die Anforderungen, welche von Seiten des Richters an ihn gemacht werden können;

von Dr. *R. Fresenius.*

Unter allen Zweigen der angewandten Chemie hat die Ausmittelung der Gifte in gerichtlich-chemischen Fällen die Aufmerksamkeit der Chemiker in besonderem Mafse in Anspruch genommen; eine Sache, die in der hohen Wichtigkeit des Gegenstandes, in seiner Bedeutung für das sociale Leben leicht ihre Erklärung findet.

Nichtsdestoweniger scheint es mir, als ob in diesem Theile der Wissenschaft noch Vieles zu thun übrig sey, und zwar sowohl in Bezug auf die Feststellung der sichersten Methoden zur Ausmittelung der verschiedenen Gifte, als namentlich in Hinsicht darauf, welche Anforderungen überhaupt von Seiten des Richters an den Chemiker gemacht werden können.

Ich beabsichtige nicht, im Folgenden eine erschöpfende Behandlung dieses wichtigen Gegenstandes zu geben, sondern meine Aufgabe soll nur die seyn, die Stellung, welche der mit medico-

*) Journ. de pharm. et de Chim. Fév. 1844 p. 105.

legalen Untersuchungen beauftragte Chemiker gegenüber dem Richter und Publicum einnimmt, zu bezeichnen, — die Anforderungen, welche überhaupt an ihn gemacht werden können, in's rechte Licht zu setzen und endlich darauf aufmerksam zu machen, wie zweckmäfsig es seyn würde, wenn von Seiten des Staates wohlgeprüfte und bewährt gefundene Methoden zur Ausmittelung der Gifte in der Art als Norm gegeben würden, dafs jeder mit der Ausführung einer Vergiftungsuntersuchung beauftragte Chemiker dieselben zu befolgen gehalten wäre. — Als Beispiel eines solchen für alle Fälle passenden und unter allen Umständen sicheren Verfahrens mag dasjenige dienen, welches ich in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. von Babo zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens aufzustellen versucht habe und dessen Darlegung Gegenstand der unten folgenden Abhandlung ist.

Wäre es mein Plan, über die Ausmittelung der Gifte im Allgemeinen eine erschöpfende Arbeit zu liefern, so müfste ich über die Definition und über die übliche Eintheilung der Gifte, über die Mannichfaltigkeit ihrer Wirkung, über die Anzeichen, welche auf geschehene Vergiftung schliefsen lassen u. s. w. das Erforderliche vorausschicken; da es aber nur mein Zweck ist, meine Ansichten in Betreff einiger Punkte zu entwickeln, so darf ich nicht fürchten, dafs ich wegen unvollständiger Behandlung getadelt, oder dafs es mir zum Vorwurfe gemacht werde, wenn ich mitten in der Sache beginne.

Die erste Frage, zu deren Beantwortung ich übergehen will, ist die:

Was kann die Chemie in Bezug auf Ausmittelung der Gifte leisten, was kann dem Chemiker zugemuthet, was hingegen nicht von ihm verlangt werden?

Ich habe so eben erwähnt, dafs es nicht in meiner Absicht liege, mich über die Classification der Gifte ausführlicher zu verbreiten. Wollen wir aber die vorgelegte Frage in irgend

genügender Weise beantworten, so kann von einer gewissen Eintheilung nicht abstrahirt werden, doch werden wir dabei nicht die gewöhnlichen Eintheilungsgründe (Herstammung und Wirkung) beibehalten, sondern, einen anderen Theilungsgrund in's Auge fassend, diejenigen Gifte, *welche ihrer Materie nach giftig sind,* von denen unterscheiden, *bei welchen die Materie nur in dem Zustande giftig ist, in dem sie sich eben befindet.* Die *ersteren* sind und bleiben auch in den verschiedensten Zuständen und Formen Gifte, im Falle dieselben nur nicht absolut unlöslich und unabsorbirbar sind; ihre Wirkung ist jedoch bald schwächer, bald stärker, je nachdem die Verbindungen, in denen sie sich befinden, mehr oder weniger leicht aufgesaugt werden: so ist Quecksilber im regulinischen Zustande und als Zinnober gar nicht, als Kalomel kaum, als Oxyd und Chlorid, als schwefelsaures und salpetersaures Salz etc. aber, im höchsten Grade giftig zu nennen. — Die Gifte der *letzteren* Abtheilung hingegen hören auf Gifte zu seyn, wenn sie ihren Zustand *wesentlich* verändern; sie verlieren ihre giftigen Eigenschaften, indem sie als Gifte wirken.

Diese Eintheilung in klares Licht zu setzen, wird mir vielleicht am besten durch ein Beispiel gelingen:

Vergiften wir eine Maus mit Arsen, so läfst sich dasselbe noch mit positiver Gewifsheit in einem Raben nachweisen, welcher die todte Maus verzehrt hat; — vergiften wir dagegen ein Thier mit Schwefelkalium, so wird es nach einiger Zeit von einem anderen Thiere ohne Nachtheil gefressen werden können; man wird nicht im Stande seyn, in letzterem das Gift nachzuweisen. Das Schwefelkalium wird ja, indem es das Blut zersetzt, selbst entmischt, die entstehenden Producte aber haben keine giftigen Eigenschaften mehr.

Ich habe als Typus dieser letzteren Art der Gifte gerade das Schwefelkalium gewählt, weil wir uns von seiner Wirkung eine ziemlich deutliche Vorstellung machen können. In dieselbe

Klasse gehörig sind alle aus dem Thier- und Pflanzenreich stammenden Gifte, und zwar sowohl die bestimmte chemische Verbindungen darstellenden, wie Blausäure, Alkaloide oder Cantharidin, als auch und zwar in besonders ausgesprochenem Grade, die miasmatischen, contagiösen und Fäulnifs-Gifte. Aufserdem müssen dahin viele in das Gebiet der unorganischen Natur gehörenden gerechnet werden, als Phosphor, Chlor, Jod, Brom, ätzende Alkalien, concentrirte Säuren u. s. w. — In die erste Klasse hingegen gehören die metallischen Gifte: Arsen-, Quecksilber-, Kupfer-, Silber-, Wismuth-, Blei-, Antimon-Präparate u. s. w.

Ich bin weit davon entfernt zu glauben, dafs diese Eintheilung über jeden Tadel erhaben sey; ich kenne im Gegentheil eine Anzahl von Fällen, in denen sie mehr oder weniger in Zweifel läfst. Nichtsdestoweniger scheint sie mir beibehalten werden zu müssen, wenn man zur Beantwortung der oben aufgestellten Frage einen einigermafsen festen Anhaltspunkt gewinnen will.

Fassen wir nämlich die gegebene Eintheilung in's Auge, so sehen wir, dafs sich die oben aufgestellte Frage wie von selbst beantwortet. Den Beweis einer geschehenen Vergiftung wird man nämlich dann von dem Chemiker zu fordern berechtigt seyn, wenn das Gift eines der ersten Abtheilung war, — er wird ihm nicht auferlegt werden können, wenn es der andern Abtheilung angehörte. — Ich habe diesen Satz hier in seiner Allgemeinheit aufgestellt, bei näherer Betrachtung werden sich allerdings Ausnahmen von der Regel ergeben.

Gehen wir einmal von der Voraussetzung aus, ein Mensch habe sich durch eine Metallverbindung vergiftet; er habe Quecksilberoxyd- oder Bleiglätte, arsenige Säure, Höllenstein oder Kupfervitriol genommen, so ist es dem Chemiker in der Regel ein Leichtes, dieses Factum zu beweisen. Er isolirt die Metalle oder er scheidet sie in Verbindungen ab, die geeignet sind, über

ihre Natur ein unzweifelhaftes Urtheil zu fällen; er findet so, ob eines oder mehrere der Gifte zugegen sind, er wird mit gröfserer oder geringerer Genauigkeit selbst über die Quantitäten der genommenen Gifte Rechenschaft abzulegen im Stande seyn.

Es ist ihm in der Regel *ein Leichtes*, sage ich, denn er hat ja mit Elementen zu thun, die an und für sich nicht in den Körper gehören, die im normalen Zustande nicht in demselben gefunden werden. Er kann auf seine Objecte die heftigsten Agentien einwirken lassen, er kann sie mit Schwefelsäure verkohlen, mit Chlor bleichen oder mit Salpeter verpuffen, nimmt er nur darauf Rücksicht, dafs durch seine Operationen kein Gift verloren geht, so braucht er, dafs es verschwinde, nicht zu fürchten, denn er hat ja mit *Elementen* zu thun, mit Körpern, die unzerstörbar, die unverwandelbar sind.

Eine Ausnahme von der Regel wird nur dann Statt finden, wenn die Vergiftung mit so kleinen Mengen einer Substanz geschehen ist, dafs zu befürchten steht, das Metall werde für die Wahrnehmung verschwinden. So liefse sich zweifelsohne ein Mensch mit Arsenwasserstoff vergiften, ohne dafs man irgend im Stande wäre, in seinem Leichnam Arsen nachzuweisen.

Setzen wir aber jetzt den Fall, es sey eine Vergiftung mit Strychnin, Veratrin oder Blausäure, oder mit Phosphor, Chlor oder Schwefelammonium vorgekommen, so ergiebt eine einfache Betrachtung der Bestandtheile und Natur dieser Körper, dafs neue Elemente dadurch in den Organismus nicht hineingebracht worden sind. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, — Phosphor, Schwefel und Chlor, alle finden wir auch im normalen Zustande im Körper, und zwar nicht etwa in geringer Menge, sondern in der allergröfsten Quantität, sie sind ja die wesentlichsten und hauptsächlichsten Bestandtheile der Thierkörper. *Ein Auffinden dieser Elemente* hilft also hier nichts, kann der Chemiker die Gifte nicht *in ihrem ursprünglichen Zustande abscheiden*, also den Phosphor als reinen Phos-

phor, das Schwefelammonium als solches, so hat er wenig geleistet. Diese Aufgabe zu erfüllen, ist aber je nach den Umständen entweder *unmöglich*, oder aber nur mehr oder weniger *schwierig*; unmöglich dann, wenn sich das Gift, während es vergiftete, selbst vollständig zersetzte, wenn es dabei *seiner ganzen Masse nach* in einen andern Zustand überging, in einen Zustand, in welchem seine Elementarbestandtheile eine Form annehmen, die auch sonst im Organismus angetroffen wird; möglich, aber in den meisten Fällen schwierig, wird der Beweis dann seyn, wenn das Gift *erst theilweise* verändert worden, so dafs man Hoffnung hat, noch in unverändertem Zustande befindliches im Magen oder den Gedärmen anzutreffen. Möglich wird der Beweis endlich auch dann seyn, wenn das Gift zwar verändert worden, wenn es aber in einen Zustand übergegangen ist, in dem es sonst im Körper nicht oder nicht in so grofser Masse angetroffen wird. So würde eine Vergiftung mit Vitriolöl auch von Seiten des Chemikers leicht nachzuweisen seyn durch die Menge der verdünnten Schwefelsäure, die sich im Körper finden müfste etc.

In Karlsruhe kam vor einiger Zeit der Fall vor, dafs sich ein Mädchen mit dem Gemenge aus Phosphor, Fett und Mehl, welches gegenwärtig häufig zur Vertilgung der Ratten und Mäuse angewendet wird, absichtlich vergiftete. Sie hatte eine so grofse Menge der Mischung genommen, dafs es den die Untersuchung führenden Chemikern gelang, durch blofses Ausschmelzen des Mageninhaltes unter Wasser ein Stückchen Phosphor von der Gröfse eines Halbenguldenstückes abzuscheiden. In diesem Falle war also der Beweis vollständig geliefert, das Gift war in demselben Zustande abgeschieden worden, in welchem es eingenommen war. Ich habe gesagt das Gift, sagen wir lieber der Ueberschufs des Giftes, denn der ausgeschmolzene Phosphor war ja nicht der, welcher die Vergiftung wirklich bewirkt hatte, es war nur, wenn wir so sagen wollen, der, welcher mehr genommen worden war, als nöthig gewesen ist, um den Tod herbeizuführen.

Je gröfser also dieser Ueberschufs des genommenen Giftes, um so leichter, je geringer derselbe, um so schwieriger wird der Beweis seiner Anwesenheit von Seiten der Chemikers zu führen seyn.

Mit welchem Rechte derselbe demnach von ihm verlangt werden kann, liegt auf der flachen Hand, wenn wir uns erinnern, dafs er abhängig ist von etwas Zufälligem, von einem an und für sich unwesentlichen Nebenumstande. Nehmen wir jedoch auch an, dafs eine ziemliche Menge des Giftes noch unverändert im Körper sey, so liegt eine andere, ganz besonders zu beachtende Schwierigkeit darin, dafs man nicht vorsichtig genug in der Wahl der Mittel seyn kann, welche man zur Abscheidung desselben in Gebrauch nimmt, indem bei Anwendung starker Agentien leicht der Zustand der Gifte verändert und somit ihre Nachweisung vereitelt wird. — Wie schwierig ist es überhaupt, manche Alkaloide und andere organische Gifte mit Bestimmtheit zu erkennen, wenn man nur sehr kleine Mengen von denselben hat, wie schwach ist demnach die Hoffnung, ein solches Minimum in einem Maximum von fremdartigem Mageninhalt aufzufinden.

In manchen Fällen kann, wie oben erwähnt, auch aus den Verbindungen ein Schlufs gezogen werden, in welche die Gifte im Körper übergegangen sind, so würde z. B. Jodnatrium im Urin auf eine Vergiftung mit Jod hindeuten u. s. w. Wie vorsichtig man aber bei Schlüssen der Art seyn mufs, erhellt aus dem Umstande, dafs diese Verbindung möglicherweise im Körper oder den Secretionen gefunden werden könnte, auch ohne vorhergegangene Vergiftung, denn Niemand wird ja Jodkalium oder Jodnatrium zu den Giften rechnen.

Aus diesen Einzelbetrachtungen ersehen wir, in wie weit der oben aufgestellte, die vorliegende Frage beantwortende Satz in seiner Allgemeinheit richtig ist; wir finden, welche Ursachen Modificationen desselben bedingen. Ehe derselbe jedoch für das

praktische Leben allgemeine Anwendung finden kann, mufs erst die folgende, die zweite Frage erledigt seyn.

Genügen die pathologischen Kennzeichen — die Zustände und Erscheinungen, welche die Wirkung des Giftes begleiten — zur Entscheidung der Frage, ob das Gift der ersten oder der zweiten von den besprochenen Abtheilungen angehört?

Diese Frage zuversichtlich zu beantworten, darf ich nicht unternehmen, indem die Antwort nur von dem Arzte und nicht von dem Chemiker gegeben werden kann. Soll ich aber mein Urtheil aussprechen, so halte ich dafür, dafs die Entscheidung in gewissen Fällen möglich, in andern hingegen unsicher und schwierig seyn wird; so möchten die eine Blei- oder Quecksilbervergiftung, oder eine Vergiftung mit Schwefelsäure, mit Strychnin oder Opium begleitenden Erscheinungen geeignet seyn, eine einigermafsen zuversichtliche, die, welche Vergiftungen mit Grünspan, Brechweinstein oder Zinkvitriol, mit Salzsäure oder Spiefsglanzbutter im Gefolge haben, eine schwankende und unsichere Erklärung abzugeben.

Von dem Umstande, ob die auf die pathologischen Kennzeichen gegründete Entscheidung bestimmt oder unbestimmt ausfällt, wird die Lösung der dritten Frage:

Welche Beweise kann der Richter von dem Chemiker als Anhaltspunkte für sein Urtheil fordern?

abhängen.

Sprechen nämlich die pathologischen Erscheinungen entschieden für eine Metallvergiftung, so wird (mit Berücksichtigung der oben angeführten Ausnahmen) die *Auffindung* des Giftes *Beweis,* seine *Nichtauffindung Gegenbeweis* seyn. Sprechen sie entschieden für ein Gift der zweiten Abtheilung, so wird zwar die *Auffindung* des Giftes *Beweis,* seine *Nichtauffindung* aber (in gewissen Fällen, z. B. bei einer Vergiftung mit Schwefelsäure und andern derartigen Mitteln, deren Wirkung aufser von ihrem Zustand [ihrer Concentration] auch geradezu davon ab-

hängig ist, dafs sie in gröfserer Menge genommen werden, sind Ausnahmen zu machen) *kein Gegenbeweis* seyn, und der Grad der Sicherheit, mit welcher im letzten Falle auf Vergiftung geschlossen werden kann, hängt alsdann lediglich davon ab, ob die pathologischen Kennzeichen mehr oder weniger deutlich ausgesprochen und charakteristisch sind. Lassen endlich die begleitenden Erscheinungen über die Klasse des Giftes in Zweifel, so wird es Sache des Chemikers seyn, diese Zweifel in soweit zu lösen, dafs er erklärt, ob ein Metallgift zugegen ist oder nicht. In Betreff der Gifte der zweiten Klasse hingegen wird er, wenn wir obige Ausnahmen gestatten, wiederum nur durch Erlangung *positiver* Resultate zu *positiven Schlüssen* das Mittel bieten.

Arzt und Chemiker müssen sich also immer, ganz besonders aber in diesem letzteren Falle, zur Erforschung des Thatbestandes die Hände bieten.

Betrachten wir nun in welcher Lage sich bei dem gegenwärtigen Stande der Dinge der Chemiker befindet, dem eine Vergiftungsuntersuchung übertragen worden ist, wie er sich zu verhalten hat, sowohl um sich selbst zu genügen, als auch um jedem Einwurf zu begegnen und sich nach Aufsen vor jedem Tadel sicher zu stellen.

Setzen wir den Fall, er bekäme eine Leiche, um sie auf Metallgifte zu prüfen, oder nehmen wir, um den Fall recht einfach zu machen, an, er solle sein Object blofs auf Arsen prüfen, eine Forderung, die in der Praxis öfter gestellt wird, als sie aus den äufseren Erscheinungen gerechtfertigt werden kann. Welche Methode wird er wählen, in welcher Weise wird er seine Versuche anstellen, um sich und Andern zu genügen.

Wählt er eine der älteren Methoden und er findet kein Arsen, so wird es heifsen, wie kann man eine solche Methode anwenden, da wir im Besitze weit genauerer und besserer sind; hätte man den Marsh'schen Apparat zu Hülfe genommen, so wäre wohl Arsen gefunden worden. Wählt er den Marsh'schen

Apparat und er findet Arsen, so wird zweifelsohne des Beklagten Anwalt sagen: was hat man von diesen Resultaten zu halten, von Resultaten, die durch eine Methode gewonnen worden sind, bei der man sich auf alle mögliche Weise täuschen kann, von einer Methode, deren Unvollkommenheit daraus am sichersten hervorgeht, dafs fast jede Woche eine Verbesserung derselben bekannt gemacht wird. Will der Chemiker endlich Allen genügen, theilt er seine Substanzen in so viel Theile, als es Methoden giebt, prüft er jede Parthie nach einer andern und er findet kein Arsen, so wird es heifsen, Nichts natürlicher als diefs, weifs doch der Anfänger, dafs jede Reaction eine Empfindlichkeitsgränze hat, wie ist es möglich, ein entscheidendes Resultat zu bekommen, wenn man zu den Prüfungen so kleine Portionen verwendet.

Ich will nicht leugnen, dafs ich, um mich möglichst deutlich zu machen, die Sache in etwas greller Beleuchtung hingestellt habe; nimmt man aber auch diese hinweg, so steht es nichtsdestoweniger völlig fest, dafs die Lage, in der sich in solchen Fällen der Chemiker befindet, eine schwierige, dafs seine Arbeit durch den Mangel an Hoffnung zu allseitiger Befriedigung eine in hohem Grade unangenehme und undankbare ist. — Diese Ursache giebt mir Veranlassung, meine vierte und letzte Frage aufzustellen, nämlich die:

Ob es nicht möglich sey, den gerichtlichen Chemiker auf irgend eine Weise gegen Tadel und Vorwurf von Aufsen sicher zu stellen.

Man wird mir vielleicht einwerfen, ein Biedermann handelt nach Pflicht und Gewissen, nach bestem Glauben und Dafürhalten; er führt den Plan, welcher ihm der beste scheint, consequent durch und bekümmert sich nicht um Tadel und Vorwurf der Menge. Ich werde aber alsdann entgegnen, dafs diefs nicht genüge, um den Zweifel des Laien zu heben, der bei den gerichtlichen Verhandlungen die Methoden und Verfahrungsweisen

des Chemikers verdächtigt sieht, die Methoden, welche zu Beweisen führen sollen, von denen die Freiheit oder das Leben eines Nebenmenschen abhängig gemacht wird. Was mufs die Menge von den Beweisen einer Wissenschaft halten, die der Gefahr der Verdächtigung in so hohem Grade ausgesetzt sind.

Es giebt ein Fach, welches sich unter Umständen in einer ähnlichen, in einer gleich mifslichen Lage dem Publicum gegenüber befinden würde, einen Stand, dessen Wirksamkeit und Erfolg von dem Zutrauen der Menge unmittelbar abhängig ist, bei dem es also wichtiger als bei vielen andern seyn mufs, jeden Anhaltspunkt zu Befürchtung und Zweifel im Entstehen zu beseitigen; ich meine das Fach, ich meine den Stand des Apothekers. Herrscht bei dem Publicum der geringste Zweifel darüber, dafs die Arzneimittel gehörig von demselben zubereitet werden, so ist seine Existenz vernichtet. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, ist der Staat hier in's Mittel getreten, er hat diesen Befürchtungen vorgebeugt, indem er dem Apotheker eine Norm gab, nach der er verfahren mufs, indem er den Vorschriften zur Bereitung der pharmaceutischen Präparate officiellen Charakter, indem er ihnen Gesetzcskraft verlieh, indem er mit einem Wort die Dispensatorien einführte. Bereitet und prüft der Apotheker seine Präparate nach der gesetzlichen Vorschrift, so steht er sowohl dem Arzte, als dem Publicum gegenüber gerechtfertigt und sicher dar; sind die Vorschriften schlecht, so ist nicht der Einzelne, die Sanitätsbehörde, der Staat ist dafür verantwortlich.

Es fragt sich nun, ob diese Sicherstellung nicht in ähnlicher Weise auch auf den gerichtlichen Chemiker übertragen werden könne, es fragt sich, ob man nicht Normalmethoden auszumitteln im Stande wäre, die unter allen Umständen sicher zum Ziele führend, als gesetzliche Vorschriften aufgestellt werden könnten, so dafs der Chemiker gehalten wäre, nach diesen und nach keinen andern selbstgewählten die Untersuchung zu machen.

Man könnte einwerfen, man solle aus dem denkenden Men-

schen keine Maschine machen; — diesem Einwurfe wäre aber leicht begegnet, denn auch bei der genauesten Vorschrift bleibt der individuellen Beurtheilung genug überlassen. Durch die Vorschrift kann ja nur bestimmt werden, wie der Chemiker seine Versuche machen, seine Fragen stellen soll, wie die Antwort zu deuten, mufs ihm immer überlassen bleiben. Man könnte ferner einwerfen: wem steht es zu, eine Normalmethode zu geben, — wer kann sagen, dafs gerade *eine* Methode unter allen Umständen die beste ist, — wie kann man einer Methode officiellen Charakter geben, die jeden Tag durch eine bessere verdrängt werden kann. Ich würde aber antworten, dafs das Nämliche bei jeder Gesetzgebung eingeworfen werden könne. Kein Gesetz ist absolut feststehend, alle sind abhängig von den Verhältnissen. Machen diese es nothwendig, so werden die Gesetze modificirt oder aufgehoben, aber so lange sie bestehen, mufs darin schon die Bürgschaft liegen, dafs sie für die Gegenwart die passendsten sind. Wie der Staat über die andern Gesetze wacht, so müfste er natürlich auch das Ueberwachen der für den gerichtlichen Chemiker aufgestellten Gesetze (der Normalmethoden) übernehmen und somit die Sorge, dafs sie abgeändert werden, wenn die Wissenschaft zur Aufstellung besserer das Mittel bietet.

Ich halte daher ein Einschreiten der Sanitätsbehörde in dieser Beziehung für einen wichtigen Fortschritt in der gerichtlichen Medicin und gebe gleichzeitig mein Votum dahin ab, dafs es für die Metallgifte wenigstens keine Schwierigkeiten haben dürfte, solche Normalverfahren zu ermitteln.

Als Versuch, eine solche allgemein anwendbare Methode zur Nachweisung des Arsens festzustellen, mag, wie bereits erwähnt, die folgende Abhandlung betrachtet werden. Ich sage als *Versuch*, denn ich will mich von dem Vorwurfe frei wissen, behauptet zu haben, dafs das Ziel wirklich von uns schon vollkommen erreicht sey.

Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen;

von Dr. *R. Fresenius* u. Dr. *L. v. Babo.*

Der bei der Naturforscherversammlung in Mainz (Septbr. 1842) zusammengetretene Verein von Chemikern und Pharmaceuten hat es sich zur Aufgabe gemacht, eine Methode zur Auffindung des *Arsens* in medicolegalen Fällen zu ermitteln, welche für alle Fälle passend und absolut sicher seyn sollte, so dafs dieselbe in der nämlichen Weise als Norm für derartige Untersuchungen aufgestellt werden könnte, in welcher die in Pharmacopoeen enthaltenen Vorschriften als Richtschnur bei der Darstellung pharmaceutischer Präparate dienen.

Um diese Aufgabe zur bestimmten Ausführung zu bringen, ist ein Programm erlassen worden, in welchem die Gesammtaufgabe in gewisse Hauptfragen eingetheilt wird.

Die Frage, deren Erledigung wir übernahmen, lautet folgendermafsen:

Welches ist die beste Methode zur Ausmittelung des Arsens in Magencontentis, Speisen u. s. w., wenn man keine arsenige Säure in Substanz gefunden hat?

Diese Frage stellt ein für sich bestehendes Ganzes dar und da zu fürchten steht, dafs unser Verfahren (von dem bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Graz eine gedrängte Notiz gegeben wurde) in unvollständiger Weise bekannt werde, so halten wir es für zweckmäfsig, dasselbe schon jetzt vollständig mitzutheilen, obgleich die Arbeiten der andern Mitglieder des in Mainz zusammengetretenen Vereins noch nicht beendigt sind.

Der Bedingungen, welche die anzugebende Methode nach dem Programm erfüllen mufs, sind sechs. Sie soll nämlich

a) das Arsen in jeglicher Form des Vorhandenseyns ermitteln lassen;

b) nicht nur zur Auffindung des Arsens, sondern auch zu der anderer Gifte, wenigstens der metallischen, hinführen;

c) die Möglichkeit einer Verwechslung ausschliefsen;

d) möglichst geringe Mengen von Arsen zu erkennen geben;

e) die Quantität des vorhandenen Arsens wenigstens annähernd bestimmen lassen;

f) diese Zwecke auf die einfachste Weise erreichen.

Die genannte Hauptfrage lassen wir in folgende Einzelfragen zerfallen:

1) Wie erhält man aus arsenhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen alles Arsen enthalten ist, und die sich zur weiteren Untersuchung eignen, ohne dafs Metalle, die selbst als Gift gegeben worden seyn könnten, zu dem Gemenge gebracht werden?

2) Wie scheidet man das Arsen am vollständigsten ab?

3) Wie stellt man aus der abgeschiedenen Arsenverbindung ohne Verlust *metallisches Arsen* her und ohne dafs dabei eine Täuschung möglich ist?

4) Wie überzeugt man sich am besten, dafs das, was man für *metallisches Arsen* hält, wirklich solches ist?

5) In wie weit ist eine *quantitative* Bestimmung möglich, und welches ist die beste Methode zu ihrer Ausführung?

Die Literatur über die Ausmittelung des Arsens ist in den letzten Jahren so ungeheuer angeschwollen, dafs es keine geringe Mühe erfordert, sich gänzlich hindurch zu arbeiten. Der Grund davon liegt einerseits darin, dafs fast Jeder, der sich mit

der Sache, sey es aus Auftrag, sey es aus eigenem Antrieb beschäftigte, glaubte eine neue und eigenthümliche Methode angeben zu müssen; anderseits aber und hauptsächlich ging die Sache aus dem Umstande hervor, dafs man sich über die zu erreichende Aufgabe nicht immer völlig klar war, dafs man Methoden in's Unendliche abänderte und verbesserte, welche ihrem Principe nach dem zu erreichenden Zwecke gar nicht entsprechen konnten. — Auf diese Weise haben wir denn trotz der unzähligen Abhandlungen, die über den Gegenstand erschienen sind, doch nur wenige Methoden, welche als wirklich von einander abweichend betrachtet werden können.

Wenn gleich es nun in Hinsicht auf das angehäufte Material äufserst schwierig erscheinen mufs, eine Uebersicht über die vorhandenen Methoden zu geben, so wird sich doch diese Sache minder schwierig gestalten, sobald man sich nur mit Betrachtung der ihrer Grundlage nach verschiedenen Methoden befafst, und die Betrachtung der unzähligen Modificationen einer und derselben Methode aus dem Spiel läfst, wenn die Methode ihrem Principe nach als unzulässig erscheint.

In diesem Sinne und von diesem Gesichtspunkte aus unternehmen wir es, unserer Arbeit eine Uebersicht und auf Versuche gestützte kritische Beleuchtung der bereits vorgeschlagenen Methoden vorauszuschicken.

I.

Als wirklich verschiedene Methoden, welche zur Ausmittelung des Arsens, in organische Materien enthaltenden, Gemengen in Vorschlag gekommen sind, können wir nur vier betrachten.

Das Princip der *ersten* ist Abscheidung des Arsens als *arsensaurer Kalk*, das der *zweiten* Abscheidung des Arsens als *Schwefelarsen*, das der *dritten* Abscheidung des *Arsens* aus dem *Arsenwasserstoffe*, das der *vierten* Abscheidung des *Arsens* mittelst *metallischen Kupfers*.

Von diesen vier ihrem Wesen nach verschiedenen Methoden kann, wenn man die im Programm als nothwendig aufgestellten, die Zulässigkeit der Methode bedingenden Erfordernisse in's Auge fafst, nur und allein die *zweite* als unserem Zwecke entsprechend angesehen werden.

Die Unzulässigkeit der drei Uebrigen ergiebt sich aus dem Folgenden:

1) Die Methode, deren Princip die Abscheidung des Arsens als arsensaurer Kalk ist, rührt, wie bekannt, von V. Rose her. Ihre Ausführung findet sich in allen Büchern, in welchen von Arsenermittlung irgend die Rede ist; es wäre daher unnöthig, dieselbe hier zu wiederholen.

Diese Methode erfüllt von den oben angeführten Bedingungen der Zulässigkeit die erste, dritte und letzte mehr oder weniger vollständig. Was die zweite betrifft, so kann der Methode nicht vorgeworfen werden, dafs sie derselben entgegentrete, wenn gleich sie dieselbe nicht erfüllt. Welche sie *nicht* erfüllt, das ist die vierte und somit auch die fünfte, das heifst, sie ist nicht geeignet, sehr kleine Mengen von Arsen nachzuweisen und demnach auch nicht zu einer einigermafsen genauen quantitativen Bestimmung hinzuführen und zwar defswegen nicht, weil die Fällung von arseniksaurem und arsenigsaurem Kalk sowohl durch die Anwesenheit von Salzen, als auch von organischen Materien beeinträchtigt und bei kleinen Mengen gänzlich hintertrieben wird, vergl. Rose I. pag. 350. — Graham, übersetzt von Otto, II. 886., u. A.

Wie leicht löslich arsenigsaurer und arsensaurer Kalk in Ammoniaksalzlösungen ist, brauchen wir nicht weiter anzuführen, da diese Sache Jedermann bekannt ist, bemerken wollen wir aber, dafs es weit schwieriger ist, als man glauben mag, vorhandene Ammoniaksalze nach V. Rose's Verfahren gänzlich aus breiartigen, animalische Substanzen enthaltenden Gemengen zu entfernen.

2) Die Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoff, die Basis der Marsh'schen Methode ist zu unserm Zwecke schlechterdings nicht anwendbar, indem sie *erstens* das Arsen nicht in jeder Form des Vorhandenseyns abzuscheiden gestattet, indem sie *zweitens* nicht allein zur Auffindung anderer metallischer Gifte nicht beiträgt, sondern auch die Substanz noch mit Zink, was selbst als Gift gedient haben könnte, verunreinigt, indem sie *drittens*, wenn gleich uns jetzt Mittel zu Gebote stehen, erhaltene Arsenspiegel auf untrügliche Weise zu prüfen, doch immer noch leihcter als andere Methoden zu Verwechselungen oder vorgefafsten Meinungen, die fast immer Irrungen im Gefolge haben, hinführen kann.

Ihre Vorzüge sind, dafs sie die Abscheidung sehr kleiner Mengen von Arsen gestattet, und dafs sie diefs in vielen Fällen, in andern freilich weniger gut, auf einfache Weise erreicht. Eine einigermafsen genaue *quantitative* Bestimmung des Arsens gestattet sie nicht.

3) Die Abscheidung des Arsens mittelst metallischen Kupfers nach der Methode von Reinsch, können wir ebensowenig als unserm Zwecke entsprechend erachten, wenn gleich sie, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, zur Auffindung von sehr kleinen Mengen von Arsen dienen kann.

Sie läfst nämlich das Arsen ebenfalls nicht in jeder Form des Vorhandenseyns auffinden, sie führt ganz und gar nicht zur Auffindung anderer Metallgifte hin, und hat gleichzeitig den Nachtheil, dafs die Substanz dabei mit Kupfer verunreinigt wird. Ihr Gelingen wird von der Gegenwart vieler Substanzen (von salpetersauren Salzen, von Quecksilber- und anderen Metall-Verbindungen) mehr oder weniger beeinträchtigt, oder aber geradezu verhindert, daher man ihr den Vorzug, sehr geringe Quantitäten von Arsen noch zu erkennen zu geben, nur bedingt zugestehen kann.

Eine *quantitative* Bestimmung des Arsens nach dieser Me-

thode endlich ist zwar dem Principe nach möglich, in der Ausführung aber defswegen sehr schwierig, weil sich das reducirte Arsen, wenn man bei Gegenwart von organischen Substanzen das Kupferblech lange in der salzsauren Flüssigkeit läfst, möglicherweise abblättern kann, während man im andern Falle, wenn man das Blech immer nur kurz in der kochenden Flüssigkeit läfst, mit der vollständigen Abscheidung des Arsens aus Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, nach 20 und mehr Operationen noch nicht zu Stande kommt, wovon wir uns durch mehrmals wiederholte Versuche überzeugt haben.

Dafs nun die noch übrige Methode, deren Princip die Ausfällung des Arsens als Schwefelverbindung ist, ihrem Wesen nach sich zu unserm Zwecke in jeder Beziehung eignet, dafs sie allen oben gestellten Anforderungen in jeder Weise genügt, ist der Gegenstand des von uns zu führenden Beweises im Allgemeinen, dafs die von uns vorzuschlagende Modification des allgemeinen Verfahrens den oben angeführten Bedingungen in vorzüglichem Mafse entspreche, ist die Aufgabe unsers Beweises im Besondern. — Gehen wir demnach zu der Besprechung der oben aufgestellten Einzelfragen über.

II.

1) Wie erhält man aus arsenhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen alles Arsen enthalten ist und die sich zur weiteren Untersuchung eignen, ohne dafs Metalle, die selbst als Gift gegeben worden seyn könnten, zu dem Gemenge gebracht werden?

Von den vielen zum Behufe des Auflösens und Entfärbens in Vorschlag gekommenen Methoden bezeichnen wir als die wesentlichsten folgende:

a) Kochen mit verdünnter Salpetersäure. (Schrader, Pfaff, Buchner.)

b) Kochen mit verdünnter Aetzkalilauge und Uebersättigen mit Salzsäure. (Pfaff, Berzelius, Liebig.)

c) Kochen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Aetzkali, Filtriren und Uebersättigen mit Schwefelsäure. (Taufflieb.)

d) Kochen mit Salzsäure in einer Prozellanschale und Filtriren (Otto), Kochen mit Salzsäure in einer Retorte und Ausziehen des dick gewordenen Rückstandes mit Weingeist. (Duflos und Hirsch, Drunty, Brandes.)

e) Kochen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure. (Christison.)

f) Kochen mit Salzsäure und Durchleiten von Chlorgas. (Wackenroder, L. Gmelin, Orfila, Liebig.)

g) Erwärmen mit Salzsäure und Chlorkalk. (Wackenroder.)

h) Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. (Duflos [in seinem Handbuch der pharm. chem. Praxis. 1838. p. 534.] — Berlin.)

i) Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Durchseihen, Fällen der organischen Materien mit salpetersaurem Silber, Ausfällen des Silbers mit Kochsalz. (Graham.)

k) Entfärben des wässrigen oder salzsauren Auszuges mit Thierkohle. (Philipps.)

l) Verdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure. (Danger und Flandin, Bunsen.)

Andere blofs zum Behufe der Anwendung des Marsh'schen Apparates in Vorschlag gekommene Methoden (Behandeln mit concentrirter Salpetersäure, Verpuffen mit Salpeter u. s. w.) übergehen wir, da sie nicht geeignet sind, Flüssigkeiten zu liefern, aus denen man das Arsen mit Schwefelwasserstoff irgend vortheilhaft fällen könnte.

Ohne auf eine genaue Kritik dieser vielen Methoden, welche zur Erreichung des oben genannten Zweckes vorgeschlagen

worden sind, einzugehen, erlauben wir uns nur darüber mit steter Berücksichtigung unseres Hauptzweckes Folgendes zu bemerken:

α) Das Kochen der Magencontenta etc. mit Salpetersäure scheint uns, sobald man mit Schwefelwasserstoff fällen will, nicht zweckmäfsig, insofern eine vollständige Ausfällung des Arsens aus Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeiten viel schwieriger vollständig erfolgt, als aus Lösungen, die durch Salzsäure angesäuert sind.

β) Das Kochen mit Kalilauge und nachherige Uebersättigen mit Salzsäure hat zwei Uebelstände. Einmal nämlich bekommt man bei Gegenwart von Mehl und vielen andern Substanzen auch nach Uebersättigen mit Salzsäure Flüssigkeiten, welche noch immer so schleimig sind, dafs man sie entweder gar nicht, oder nur mit grofser Mühe filtriren kann. Die nach einigen Tagen endlich durchgelaufene Flüssigkeit ist auch nach dem Filtriren selten klar, immer aber noch ziemlich gefärbt und mehr oder weniger schleimig. Der Rückstand läfst sich oftmals nur sehr schwierig auswaschen. Aufserdem darf man nicht hoffen, das Arsen in Auflösung zu bekommen, sobald Schwefel oder eine schwefelhaltige Substanz (Albumin etc.) in genügender Menge vorhanden ist. Beim Kochen mit Kali erhält man nämlich alsdann Schwefelkalium und beim darauf folgenden Ansäuern, der Natur der Sache nach, Schwefelarsen (Otto), welches bei dem Rückstand bleibt, während man doch das Arsen in dem Filtrat vermuthet. Aus demselben Grunde kann man nach dieser Methode das Arsen nicht in Lösung bekommen, wenn es als Schwefelarsen schon vorhanden ist, sey es nun, dafs es als solches zur Vergiftung gedient hat, sey es, dafs eine andere Arsenverbindung in Folge eines Fäulnifsprocesses organischer Substanzen, durch sich in der Masse entwickelndes Schwefelwasserstoffgas in Schwefelarsen übergeführt worden ist.

γ) Die Methoden, die organischen Substanzen mittelst einer

Auflösung von Zinkoxydhydrat in Kali oder mit salpetersaurem Silber niederzuschlagen, widerstreiten der in der Einzelfrage 1. ausgesprochenen Bedingung, dafs kein anderes Metall unter die Masse kommen darf, welches selbst als Gift gegeben worden seyn könnte.

δ) Blofses Kochen mit Wasser läfst zwar hoffen, arsenige Säure in Lösung zu bekommen, im Falle solche zugegen ist, sie macht aber die Auffindung des Arsens unmöglich, wenn man den Fall setzt, dafs etwa Eisenoxydhydrat als Gegengift gegeben worden, oder aber, dafs die Vergiftung mit in Wasser unlöslichen Arsenverbindungen geschehen sey. Aufserdem erhält man durch Auskochen mit Wasser nur selten klare und ungefärbte Flüssigkeiten.

ε) Kochen mit Salzsäure liefert in vielen Fällen hinlänglich klare und helle Flüssigkeiten.

Es ist jedoch dabei zu erinnern, dafs, sobald arsenige Säure in salzsaurer Lösung wallend gekocht wird, bemerkbare Spuren derselben sich verflüchtigen, und ferner, dafs man dadurch das Arsen nicht oder nicht vollständig in Lösung bekommt, sofern es als Schwefelarsen vorhanden ist. — Die von Duflos und Hirsch angegebene Modification dieses Verfahrens, welche im Uebrigen ihrem Zweck vollkommen entspricht, wird nur von dem letztgenannten Vorwurfe getroffen.

ζ) Ein Entfärben mit Thierkohle ist schlechterdings nicht zulässig, indem hierdurch ein Theil des Arsens, oder bei geringern Quantitäten alles in der Kohle zurückbleibt.

Es bleiben uns demnach die Methoden, welche Chlor zum Entfärben anwenden, sowie die Verkohlungsmethode mit Schwefelsäure allein übrig. Jene wie diese leisten den Anforderungen der Einzelfrage Genüge. Wir geben der anfänglichen Anwendung des Chlors den Vorzug, weil dieses Verfahren das Arsen in jeder Form des Vorhandenseyns (namentlich auch als Schwefelarsen) sicherer vollständig in Auflösung bringt und weil es auch in

ungeübteren Händen, wenn es nach unserer später zu beschreibenden Weise ausgeführt wird, nie mifslingen und ebensowenig zu einem Verlust Veranlassung geben kann. Unsere unten beschriebene Methode nimmt jedoch auch das Verkohlungsverfahren mit Schwefelsäure, nur in modificirter Anwendungsweise, in Anspruch. — In welcher Art man das Chlor einwirken läfst, ob als Gasstrom, ob in der Flüssigkeit entwickelt, ist im Ganzen ziemlich gleichgültig; durch auf die mannigfaltigste Weise abgeänderte Versuche sind wir jedoch zu der Ueberzeugung gelangt, dafs ein Erhitzen der organischen Materien mit einem dem der in dem Gemenge enthaltenen festen Substanz etwa gleichen, oder etwas gröfseren Gewicht concentrirter Salzsäure und soviel Wasser, dafs die Masse die Form eines dünnen Breies bekommt, im Wasserbade, unter allmähligem Zusatz von kleinen Mengen krystallisirten chlorsauren Kalis, bei gröfster Einfachheit der Operation unter allen Umständen die hellsten Flüssigkeiten liefert.

Wir werden unten, bei der Beschreibung unsers Verfahrens im Zusammenhange, auf die Sache zurückkommen und wollen hier nur die Versuche anführen, durch welche wir uns überzeugt haben, dafs dieses Verfahren seinem Zwecke und den gestellten Bedingungen völlig entspricht.

Es war hierbei dreierlei in Frage zu stellen; es kam nämlich darauf an zu beweisen, 1) dafs bei dieser Operation kein Arsen verloren gehe, 2) dafs die Entfärbung unter allen Umständen vollständig, oder wenigstens dem Zwecke vollkommen entsprechend erfolge, und 3) dafs das Arsen, in welcher Form es auch zugegen gewesen seyn möge, vollständig in Auflösung komme.

Um den ersten Punkt in's Klare zu bringen, erhitzten wir eine Auflösung von arseniger Säure in verdünnter Salzsäure längere Zeit in einem im Wasserbade stehenden Kolben, welcher durch eine hohe Glasröhre mit einem kleinen Kühlapparate

in Verbindung stand. Die übergehende Flüssigkeit war von Arsen völlig frei. Erhielt man jedoch den Inhalt des Kolbens mit der Vorsicht, dafs Nichts überspritzte, in wallendem Kochen, so enthielt das Destillat jederzeit bemerkbare Spuren von Arsen.

Wir erhitzten ferner in demselben Apparat eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mit chlorsaurem Kali, und zwar einmal im Wasserbade, das anderemal über der freien Lampe, jedesmal lange Zeit. Das entweichende Gas wurde in kaltem Wasser, bei erneuerten Versuchen in verdünnter Kalilauge aufgefangen. Keine der vorgeschlagenen Flüssigkeiten enthielt eine Spur Arsen.

Um den Grad, bis zu welchem eine Flüssigkeit durch diese Behandlungsweise entfärbt, ein schleimiger Brei dadurch verflüssigt wird, zu erforschen, verfuhren wir mit den verschiedenartigsten Gemengen nach der angegebenen Weise. Wir führen von denselben folgende an:

Thierische Häute und Fett.

Wurstfüllsel und Mehl.

Eier, Mehl und Senfmehl.

Wurst, Kraut, Eier, Kartoffeln, Mehl, alter Käse, Senf und Brod durch vielstündiges Kochen in einen homogenen, dicken, schwarzen Brei verwandelt.

In allen Fällen erhielten wir farblose oder schwach weingelbe, vollkommen klare und dünne Flüssigkeiten, welche sich von dem weifsen und völlig zerstörten Rückstand überaus leicht und schnell abfiltriren liefsen. Aus den sämmtlichen Flüssigkeiten, welche im Wasserbade so lange erhitzt worden waren, bis sie nicht mehr nach Chlor rochen, fällte Schwefelwasserstoff einen Theil der noch in Lösung befindlichen extractiven Materien als gelblich weifsen, oder mehr oder weniger grauen Niederschlag.

Was den dritten Punkt anbetrifft, so war eigentlich nur in Zweifel zu ziehen, ob Schwefelarsen ebenso vollständig gelöst

würde, als die andern Arsenverbindungen. Wir suspendirten daher erstens frisch gefälltes Schwefelarsen in verdünnter Salzsäure und verfuhren wie oben. Die Lösung erfolgte schnell und war vollständig. Wir vertheilten ferner grob gepulvertes Aurumpigment in verdünnter Salzsäure und kochten es mit chlorsaurem Kali. Es erfolgte rasche Zersetzung. Der Schwefel des Aurumpigments schied sich jedoch theilweise als solcher ab, und umhüllte kleine Theilchen des noch unzersetzten Schwefelarsens. Auch durch längeres Kochen mit erneutem Zusatz von chlorsaurem Kali gelang es nur schwierig, die letzten Spuren von Arsen auszuziehen. Die Menge des auf diese Weise möglichenfalls nicht in Auflösung kommenden Arsens ist gegen die des in die Auflösung übergehenden jedenfalls so unbedeutend, dafs man sie, ohne sich einem Vorwurfe auszusetzen, vernachlässigen kann.

Aus fein gepulvertem Aurumpigment wird, gleichgültig ob es mit organischen Substanzen gemengt ist oder nicht, alles Arsen ausgezogen. —

Die zweite Einzelfrage lautet:

Wie scheidet man das Arsen am vollständigsten ab?

Nach Erledigung der Methoden, welche die Abscheidung nicht durch Schwefelwasserstoff bewirken, kann hier nur davon die Rede seyn, auf welche Weise man am zweckmäfsigsten verfährt, um die Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen auszuführen.

Setzen wir die allgemeinen Bedingungen als bekannt voraus, so kommt hierbei nur noch zweierlei in Frage: 1) Ist es besser das in einer Flüssigkeit als Arsensäure enthaltene Arsen zuvor in arsenige Säure zurückzuführen, ehe man Schwefelwasserstoff hindurchleitet? und 2) erfolgt die Abscheidung auch ohne Zurückführen in arsenige Säure vollständig?

Diese Fragen im Allgemeinen noch einmal beantworten zu wollen, diefse längst Bekanntes und durch unzählige Erfahrun-

gen Festgestelltes wiederholen. Unsere Entscheidung bezieht sich demnach nur auf Flüssigkeiten, welche nicht völlig frei sind von organischen extractiven Materien, auf Flüssigkeiten, wie man sie nach der oben angeführten Entfärbungs- und Auflösungs-Methode erhält. Wir haben uns überzeugt, dafs man aus solchen Lösungen sowohl bei Anwesenheit von viel, als von wenig Arsen *alles* Arsen als (mit organischen Materien verunreinigtes) Schwefelarsen erhält, gleichgültig, ob man nach der ersten oder nach der andern Weise verfährt. — Die Versuche stellten wir in folgender Art an. Von zwei gleichen Theilen einer nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen, schwach weingelben Flüssigkeit, wurde der eine mit etwas Arsensäure, der andere mit etwas arseniger Säure versetzt. Beide Flüssigkeiten waren von vorhandener Salzsäure stark sauer. Man leitete jetzt durch beide 12 Stunden hindurch einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases, stellte beide in mit Papier leicht bedeckten Bechergläsern 36 Stunden in einen Trockenschrank, in welchem die Flüssigkeiten auf etwa 30° C. erwärmt wurden, filtrirte alsdann die nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechenden, wenn gleich nicht geruchlosen, Flüssigkeiten von den gelblichgrauen Niederschlägen ab, erhitzte erstere unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali zum Kochen, erhielt sie darin bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und prüfte sie alsdann mit dem Marsh'schen Apparat in der Art, dafs das sich entwickelnde Wasserstoffgas, jedesmal eine Stunde lang, durch ein in der Mitte stark erhitztes Glasrohr geleitet wurde. In keinem Falle wurde ein Arsenspiegel erhalten.

Wollen wir demnach einer Methode den Vorzug geben, so kann sich dieser nur auf den Zeitaufwand beziehen und in dieser Hinsicht ziehen wir die erste Methode (das Fällen nach vorhergegangener Behandlung mit schwefliger Säure) als die schneller zum Ziele führende vor. Das Weitere siehe unten.

Dritte Einzelfrage.

Wie stellt man aus der abgeschiedenen Arsenverbindung ohne Verlust metallisches Arsen her und ohne dafs dabei eine Täuschung möglich ist?

Nach dem Bisherigen können wir die Frage specieller stellen und sagen:

Wie stellt man aus *Schwefelarsen* ohne Verlust metallisches Arsen her und ohne dafs dabei eine Täuschung möglich ist?

Von den zu diesem Zwecke bereits in Vorschlag gekommenen Methoden erwähnen wir folgende als die hauptsächlichsten:

1) Oxydation durch Verpuffen mit Salpeter, Auflösen der Salzmasse in Wasser, Fällen mit Kalkwasser und Reduction des arsensauren Kalks mit Kohle (Berzelius).

2) Mengen mit kohlensaurem Natron und Erhitzen in Wasserstoffgas (Berzelius).

3) Erhitzen mit kohlehaltigem Kalk (durch Glühen von weinsaurem Kalk erhalten), oder mit schwarzem Flufs (Liebig) oder mit kohlehaltiger Soda (Berzelius, Winkelblech).

4) Erhitzen mit kaustischem Kalk unter Mitanwendung von etwas kohlensaurem Natron (Simon).

5) Hinüberleiten des verdampfenden Schwefelarsens über Silberpulver (Taufflieb), über silberhaltige Kohlensplitter (Runge).

6) Rösten des Schwefelarsens in einer schief gehaltenen offenen Glasröhre, Zusammentreiben der erzeugten arsenigen Säure und Reduction derselben mit Kohle (Berzelius).

7) Lösen in Kalilauge und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd oder Kochen mit Kupferoxyd, Ansäuern des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure, Niederschlagen mit Kalkwasser und Reduciren des arsenigsauren oder arsensauren Kalks mit Kohle (Liebig).

8) Glühen mit oxalsaurem Kalk (Rose), mit oxalsaurem Kali und kohlensaurem Kalk (Duflos).

9) Oxydiren mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen der überschüssigen Säure, Sättigen der gebildeten Schwefelsäure, Mengen mit schwarzem Flufs und Reduciren in Wasserstoffgas. (Angegeben von Duflos und Hirsch, bestätigt von Otto.)

10) Reduction mit Cyankalium und Soda, (Haidlen und Fresenius).

Endlich kann man

11) Die nach Duflos und Hirsch durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltene Arsensäure, oder das nach Berzelius durch Verpuffen mit Salpeter erhaltene arsensaure Kali, oder das nach Liebig durch Lösen des Schwefelarsens in Kalilauge und Behandeln der Lösung mit Silber- oder Kupferoxyd erhaltene arsenigsaure oder arsensaure Kali im Marsh'schen Apparate behandeln und auf diese Weise in einen Arsenspiegel überführen. —

Wie schwierig es ist, bei einer so grofsen Anzahl von Methoden diejenige herauszufinden, welche unserm Zwecke am meisten entspricht, ersieht der Unbefangene auf den ersten Blick. Wir suspendiren daher unser Urtheil noch, indem es leichter seyn wird, zur Entscheidung zu gelangen, wenn wir die nächste Einzelfrage und ihre Anforderungen noch hinzunehmen.

Vierte Einzelfrage.

Wie überzeugt man sich am besten, dafs das, was man für metallisches Arsen hält, wirklich solches ist?

Zu der Ueberzeugung, dafs ein Metallspiegel, den man für einen Arsenspiegel hält, wirklich ein solcher ist und nicht von einem andern Metall, oder von irgend einer andern Substanz herrührt, kann man je nach den Umständen, unter welchen der fragliche Spiegel erhalten worden ist, entweder durch blofse Reflexion oder aber durch weitere mit dem Metallspiegel anzustellende Versuche gelangen. — Das erste und sicherste wird der Fall seyn, wenn der Spiegel sich durch seine physikalischen

Eigenschaften ohne Widerrede als *Metallspiegel* manifestirt und wenn er unter Umständen dargestellt ist, die es schlechterdings unmöglich machen, dafs er von einem andern Metalle herrührt — weitere Versuche hingegen werden nöthig seyn, wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist.

Von den oben angeführten Reductionsmethoden können die folgenden zu Verwechslung mit andern Metallen niemals Veranlassung geben, sobald die Vorsicht gebraucht wurde, den aus der sauern Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag mit Ammoniak zu digeriren und die von dem darin etwa unlöslichen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit zur weitern Untersuchung zu verwenden:

1) Reduction des durch *Kalkwasser* erhaltenen Niederschlages mit Kohle.

2) Reduction des Schwefelarsens mit kohlehaltigem, kaustischem oder oxalsaurem Kalk, mit oxalsaurem Kali und kohlensaurem Kalk, mit kohlehaltiger Soda oder schwarzem Flufs, mit Silberpulver oder silberhaltiger Soda und mit Cyankalium und Soda.

3) Reduction der durch Rösten erhaltenen arsenigen Säure mit Kohle.

Bei allen denjenigen Methoden hingegen, bei welchen Wasserstoffgas im Spiele ist, kann man Spiegel erhalten, die möglicherweise von Antimon herrühren.

Man könnte aus dem Gesagten entnehmen wollen, dafs die Methoden der Reduction mit Wasserstoff demnach den andern nachstehen müfsten. Dem ist aber in vielen Fällen nicht so, und zwar verdienen die erstern namentlich dann den Vorzug, wenn man mit sehr kleinen Mengen von Schwefelarsen zu operiren hat.

Die Ursachen nämlich, welche es verhindern, dafs Arsenspiegel vollkommen schön und deutlich werden, sind insbesondere: Anwesenheit von Wasser in der zu erhitzenden Substanz,

Gegenwart von organischer Materie, Gegenwart von atmosphärischer Luft. Aufserdem können Arsenspiegel aus Schwefelarsen dadurch weniger deutlich werden, dafs mit dem Arsendapmf Schwefelarsen verflüchtigt wird.

Die Gegenwart von Wasser verhindert es, dafs sich die Arsentheilchen zu einem glänzenden, fest anliegenden Spiegel vereinigen. Die Gegenwart von organischer Materie hat aufser diesem noch den Nachtheil, dafs die Röhre von den brenzlichen Producten kohlig und braun wird. Die Anwesenheit von Luft macht, dafs ein Theil des Arsens sich in arsenige Säure verwandelt, welche dem metallischen Arsen als Unterlage dient und dasselbe nicht glänzend erscheinen läfst. Die in den Reductionsröhren enthaltene Luft ist die Ursache, dafs man bei sehr kleinen Mengen von Arsenverbindungen oft gar keine Spiegel erhält.

Diese Ursachen treten, mit Ausnahme der zweiten, welche unter allen Umständen vermieden werden mufs, weniger stark hervor, wenn man mit gröfsern Mengen von Substanz operirt, bei Reduction kleinerer Quantitäten hingegen können sie das Gelingen der Versuche in hohem Grade beeinträchtigen.

Die genannten Fehlerquellen nun werden ausgeschlossen, wenn man in einem Strom von Wasserstoffgas operirt, woraus es sich leicht ergiebt, warum die Reductionsmethoden, welche Wasserstoff zu Hülfe nehmen, bei Reduction von kleinen Mengen unbedingt den Vorzug erhielten und durch keine der übrigen Methoden gänzlich ersetzt werden konnten.

Gelänge es, die Vorzüge der Methoden, bei welchen Wasserstoff eine Rolle spielt, auf eine andere in der Art zu übertragen, dafs ihre Vortheile beibehalten, ihre Nachtheile aber (die Möglichkeit einer Verwechslung des Arsens mit Antimon) ausgeschlossen würden, so ergiebt es sich von selbst, dafs allen und jeden Anforderungen Genüge geleistet wäre, welche man überhaupt an eine Reductionsmethode stellen kann.

Diese bedingte Uebertragung dürfte uns in der That gelungen seyn; unsere Methode ist die folgende:

Man mengt das zu reducirende, von organischen Substanzen freie, pulverförmige, trockne Schwefelarsen mit etwa 12 Theilen eines aus 3 Theilen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Theil Cyankalium (nach Liebig's Methode dargestellt) bestehenden Gemenges, und erhitzt diese Mischung in einer ausgezogenen Glasröhre in einem ganz langsamen Strom von trockenem kohlensaurem Gas.

Alle bei den Wasserstoffmethoden angegebenen Vortheile werden hierdurch vollständig erreicht, man erhält ohne Möglichkeit einer Verwechslung Spiegel von wunderbarer Reinheit. Alles Nähere siehe unten.

Um uns davon zu überzeugen, bis zu welchen Quantitäten von Schwefelarsen herab man auf diese Weise noch deutliche Metallspiegel zu erhalten vermöchte, stellten wir eine Reihe von Versuchen an, deren Endresultat das war, dafs man aus $^1/_{264}$ Gran = $^1/_4$ Milligramm und selbst aus kleineren Quantitäten noch vollkommen deutliche Spiegel erhält und zwar, wenn man auf die unten anzugebende Art verfährt, mit vollkommenster Sicherheit und ohne irgend eine Ausnahme. Eine Verwechslung des Arsenspiegels mit einem Antimonspiegel ist, wenn man nach dieser Methode verfährt, absolut unmöglich, denn Schwefelantimon liefert unter den genannten Umständen schlechterdings keinen Metallspiegel. Bei dieser Operation wird alles Arsen reducirt und verflüchtigt, der Rückstand enthält Schwefelcyankalium und cyansaures Kali, aber, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wurde, keine Spur Arsen mehr.

Es ist nicht in Zweifel zu ziehen, dafs auch die Empfindlichkeit von andern Reductionsmethoden des Schwefelarsens sich steigern läfst, wenn man sie nach unserer Weise in einem langsamen Strome von Kohlensäure vornimmt, wir glauben aber nicht, dafs eine derselben mit der angeführten in Bezug auf die Leich-

tigkeit und Vollständigkeit der Reduction und in Betracht der Reinlichkeit, welche dabei beobachtet werden kann, zu concurriren im Stande ist.

Als unerläfsliche Bedingung dieser Methode, so wie jeder, die eine directe Abscheidung metallischen Arsens aus einer Arsenverbindung bezweckt, haben wir angeführt, dafs das Schwefelarsen vollkommen frei seyn müsse von organischen Materien. Das Verfahren, wodurch man diesen Zweck erreicht, werden wir sogleich, bei dem Gang der Analyse beschreiben, zuvor aber wollen wir noch einige Versuche besprechen, welche sich auf die erwähnte Reductionsweise beziehen und welche sowohl zum Verständnifs des Vorgangs dabei, als auch überhaupt nicht ohne Interesse sind.

Erhitzt man metallisches Arsen in einer langen Glasröhre und leitet einen langsamen Strom von kohlensaurem Gas darüber, so erhält man hinter der erhitzten Stelle einen Metallspiegel, während gleichzeitig aus dem offenen Ende der Röhre eine bedeutende Menge Arsen in Dämpfen entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Erhitzt man die Röhre noch an einer weiter nach vorn gelegenen Stelle, so wird man finden, dafs sich hinter derselben ebenfalls ein Metallspiegel absetzt, und erhitzt man stark und ist der Strom des Gases langsam, so gelingt es leicht, auf diese Weise beinahe alles Arsen in der Röhre metallisch niederzuschlagen. Man verdichtet demnach Arsendampf, oder in dem Gas suspendirte Arsentheilchen, denn in einer dieser beiden Formen ist ja das Arsen jedenfalls in der Röhre enthalten, durch Erhitzen.

Diese Thatsache, welche beim ersten Anblick unwahrscheinlich dünkt, findet in Folgendem ihre Erklärung. Bei dem Erhitzen verdampft das Arsen; der durch die Hitze expandirte Dampf kommt mit der kalten Glasröhre in Berührung, ein Theil desselben schlägt sich an dieselbe nieder, ein anderer Theil kühlt sich in dem Gasstrom ab und die verdichteten Arsentheil-

chen werden, in demselben suspendirt, fortgeführt, behalten aber immer noch diejenige Temperatur, welche eine Oxydation derselben an der Luft bedingt, daher der Knoblauchgeruch beim Austreten des Gases aus der Röhre. Erhitzt man aber einen Theil der Röhre, durch welche das mit Arsentheilchen beladene Gas streicht, so werden dieselben an dieser Stelle wiederum in expandirten Arsendampf verwandelt und die obige Erscheinung, die Entstehung eines Metallspiegels, mufs demnach natürlicherweise wiederum eintreten.

Auf dieser und auf keiner andern Ursache beruhen auch alle Erscheinungen, welche man beim Erhitzen von metallischem Arsen oder von einem Gemenge von Schwefelarsen mit Soda in Wasserstoffgas beobachtet hat. Bei derartigem Zusammentreffen bildet sich niemals Arsenwasserstoff, obgleich es dem Verhalten des Gases nach so zu seyn scheint, denn man erhält ja sowohl durch Erhitzen der Röhre in derselben, als durch Abkühlen des entzündeten Gases durch eine Porzellanschale, auf dieser, Metallspiegel. Arsen und Wasserstoff vereinigen sich einzig und allein in statu nascenti mit einander zu Arsenwasserstoff.

Wir haben uns von diesem Factum überzeugt, indem wir Arsen und indem wir ferner Gemenge von Schwefelarsen mit Soda in einer Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzten, das entweichende Gas durch zwei Wasser enthaltende Waschapparate und zuletzt durch eine lange, zum Theil mit befeuchteter, zum Theil mit trockener Baumwolle gefüllte Glasröhre leiteten. Das aus letzterer austretende Gas enthielt keine Spur von Arsen mehr, das heifst, es setzte weder beim Erhitzen der Röhre, aus der es entwich, noch beim Abkühlen der Flamme Arsen ab. Alles mitgerissen gewesene Arsen fand sich in den Waschgläsern, oder der mit Baumwolle gefüllten Röhre.

Erhitzt man metallisches Antimon in Kohlensäure oder in Wasserstoffgas, so treten dieselben Erscheinungen ein wie bei Arsen, mit dem Unterschied, dafs in Betracht der geringern

Flüchtigkeit desselben, die Hitze und der Gasstrom stärker seyn müssen, letzterer namentlich dann, wenn man an einem zweiten erhitzten Theile der Röhre noch einen deutlichen Spiegel erhalten will. Diese Erscheinung ist ganz natürlich, denn Antimon, welches für sich nur in der Weifsglühhitze flüchtig ist, verdampft ja ziemlich leicht in einem Gasstrom. Erhitzt man Gemenge von Schwefelantimon mit Soda und Cyankalium in Wasserstoffgas, so erhält man Metallspiegel; das Wasserstoffgas bewirkt die Reduction früher als das Cyankalium, ein Theil des Antimons verdampft in seinem Strom. Erhitzt man aber solche Gemenge in einem Strom von kohlensaurem Gas, so erhält man, gleichgültig, ob der Gasstrom langsam oder schnell, ob die Hitze stark oder gelind ist, niemals einen Metallspiegel. Die Reduction erfolgt nämlich in diesem Falle ja lediglich durch das Cyankalium und zwar erst beim Schmelzen der Masse. Jedes reducirte Antimontheilchen ist sonach von einer schmelzenden Schlacke umgeben, welche den Contact mit dem Gas nicht gestattet und somit dessen Verflüchtigung ganz und gar verhindert. Diese letztere Thatsache erklärt es, warum man bei Reduction von Schwefelarsen nach unserer Weise keines weitern Beweises bedarf, dafs der erhaltene Metallspiegel wirklich ein Arsenspiegel ist. Mengt man Schwefelantimon und Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda, und erhitzt in einem Kohlensäurestrom, so erhält man das Arsen als Spiegel, das Antimon im Rückstand, wovon wir uns durch directe Versuche überzeugten. —

Fünfte Einzelfrage:

In wie weit ist eine quantitative Bestimmung des Arsens möglich, und welches ist die beste Methode zu ihrer Ausführung?

Es könnte unnöthig erscheinen, eine quantitative Bestimmung des Arsens zu verlangen, wenn es sich darum handelt, den Thatbestand einer Vergiftung nachzuweisen oder zu widerlegen; man könnte glauben, ein Auffinden des Arsens sey hinlänglich, das erstere, ein Darthun seiner Abwesenheit, das Letztere festzu-

setzen. Nichtsdestoweniger halten wir eine, wenn auch nur annähernde quantitative Bestimmung für wesentlich nothwendig, indem hierdurch dem Richterspruch eine wichtige Stütze geboten wird. Spuren von Arsen könnten ja vielleicht auch zufällig, ohne absichtlich geschehene Vergiftung, einmal gefunden werden; Grane, Scrupel oder Drachmen hingegen weit weniger leicht.

Die bisherigen, sich auf die Arsenermittlung beziehenden Methoden beschäftigten sich nicht oder nur nebenbei mit der quantitativen Bestimmung des Arsens; wir sind daher der Mühe überhoben, dieselben in dieser Beziehung zu besprechen. Auch vermeiden wir es, die Methode, durch welche man den angeführten Zweck am sichersten erreicht, hier auseinander zu setzen, indem wir bei der Beschreibung unseres Verfahrens im Zusammenhange, zu welcher wir jetzt übergehen wollen, sogleich darauf zurückkommen.

III.

Gang der Untersuchung.

A. Entfärbung und Auflösung.

Man nimmt von den zu untersuchenden Substanzen, nachdem man sie, im Falle es zusammenhängende Stücke sind, auf passende Art zerkleinert und nachdem man sie ferner unter allen Umständen sorgfältig gemengt hat, zwei Drittheile und bringt sie in eine geräumige Porzellanschale. Den Rest hebt man für unvorhergesehene Fälle in einem wohlverschlossenen Gefäfse auf.

Zu den in der Porzellanschale befindlichen zwei Drittheilen fügt man so viel reine concentrirte Salzsäure, (wir setzen voraus, dafs alle Reagentien vor ihrer Anwendung nach bekannten Methoden geprüft, und nur durchaus arsenfreie Präparate zur Untersuchung verwendet werden) dafs ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trockenen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas gröfser ist und ferner so viel Wasser,

dafs das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die Schale wird hierauf im Wasserbad erhitzt und in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chlorsaures Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme zu der heifsen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals etwa 2 Drachmen chlorsauren Kalis hinzu und nimmt die Schale alsdann aus dem Wasserbad. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein weifses Filter, läfst die Flüssigkeit völlig ablaufen, wäscht den Rückstand mit heifsem Wasser aus, bis das letzt abfliefsende nicht mehr sauer reagirt und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrate. Die gesammte Flüssigkeit engt man nunmehr im Wasserbad bis auf ein Gewicht von etwa 1 Pfd. ein (wobei die hellgelbe Farbe derselben meist bräunlich wird), fügt zu der rückständigen, noch immer sehr sauren Flüssigkeit unter Umrühren so lange eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, bis der Geruch der letztern merklich hervortritt und erhitzt alsdann nochmals etwa eine Stunde lang, bis der Ueberschufs der schwefligen Säure wieder vollständig verjagt ist.

B. Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen.

Die nach A erhaltene, etwa noch einmal so viel als die angewendete Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten in ein Becherglas, leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffs hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammoniak ab, vereinigt die erhaltene ammoniakalische Lösung mit der Hauptflüssigkeit und stellt das dieselbe enthaltende Glas, mit Druckpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mäfsig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist.

Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grofsen Filter gesammelt und ausgewaschen.

C. Reinigung des rohen Schwefelarsens.

Den in B erhaltenen Niederschlag, welcher aufser organischen Materien alles vorhanden gewesene Arsen als Schwefelarsen enthält, und in dem möglichenfalls auch noch andere Schwefelmetalle zugegen seyn können, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist und verdampft alsdann im Wasserbad zur Trockne. Zu dem Rückstand setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmäfsiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 — 3 Stunden im Wasserbad, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur gelinder Hitze (150° C.) im Sandbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimmt. Den Rückstand behandelt man mit 10 — 20 Theilen destillirten Wassers im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heifsem, destillirtem Wasser aus, bis die letztkommenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrat.

D. Gewichtsbestimmung des Schwefelarsens.

Die in C erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure vermischt und alsdann genau nach der in B angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man, nachdem die darüber stehende Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff gänzlich verloren hat, auf einem möglichst kleinen Filter ab, wäscht ihn sorgfältig aus, übergiefst ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak so lange aus, als noch etwas aufgenommen wird, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschäl-

chen im Wasserbad, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dafs der Rückstand nur aus Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,803 arsenige Säure, oder 0,609 Arsen in Rechnung gebracht. Ist auf dem Filter ein in Ammoniak unlöslicher Rückstand geblieben, so ist derselbe auf Blei, Wismuth, Kupfer u. s. w. zu untersuchen. Blei, Zinn und Quecksilber können aufserdem noch in dem in C erhaltenen kohligen Rückstand seyn, daher auch dieser näher untersucht werden mufs.

E. Reduction des Schwefelarsens.

Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, den Schlufsstein des ganzen Beweises, mufs die gröfste Sorgfalt verwendet werden. Man bedient sich zur Reduction des in Fig. 1. abgebildeten Apparates.

A ist eine geräumige Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und gröfseren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom gibt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre a bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre (b) das Gas in den Kolben B, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre c führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre C, welche in Figur 2 in nicht völlig halber Gröfse abgebildet ist. Sie mufs aus schwer schmelzbarem Glase bestehen.

Wenn der Apparat zugerüstet ist, tarirt man das Schälchen mit dem Schwefelarsen (siehe D) wiederum, nimmt etwa den dritten Theil seines Inhalts auf ein Uhrglas heraus und bestimmt das Gewicht des herausgenommenen Theils durch Zurückwägen. Das Schälchen mit den zwei übrigen Drittheilen wird einstweilen sorgfältig aufbewahrt. Den herausgenommenen, zur Reduction

bestimmten Antheil reibt man in einem im Wasserbade zuvor erwärmten Reibschälchen (am besten von Achat) mit etwa zwölf Theilen eines aus drei Theilen trockenem kohlensauren Natron und einem Theil Cyankalium (nach Liebig's Methode bereitet) bestehenden Gemenges zusammen, bringt das innig gemischte Pulver (um keinen Verlust zu erleiden, über einem Bogen Glanzpapier) auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis f ein und dreht alsdann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle a f der Reductionsröhre zu liegen, ohne dafs sie sonst an irgend einem andern Theile beschmutzt wird. Der Papierstreifen wird mit der Vorsicht aus der Röhre gezogen, dafs das Gemenge unberührt liegen bleibt.

Die auf diese Weise gefüllte Röhre steckt man nunmehr mittelst des Korkes e an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiefsen von Salzsäure in die Trichterröhre einen mäfsigen Strom von Kohlensäure, und trocknet das Gemenge auf's sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer kleinen Spirituslampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dafs die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Sekunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil b durch eine Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten starken Weingeistlampe das Gemenge von a nach f fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist.

Das reducirte Arsen schlägt sich bei c als Spiegel nieder, während ein äufserst kleiner Theil bei d entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen b langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich in dem weiten Theil der Röhre angelegt haben kann, nach c. Ist dieses geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel, durch Erhitzen

von d nach c hin, zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen erhält. Die Röhre wird nun bei f abgeschnitten, verstopft, versiegelt und den Acten beigelegt. Der Rest des in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsens, von dem ein Drittheil zur Reduction gedient hat, wird ebenfalls in einem versiegelten Glasröhrchen den Acten beigegeben. Im Falle bei der Reduction durch irgend ein Unglück die Substanz verloren ginge, müfste ein zweites Drittheil des Rückstandes dazu verwendet und in diesem Falle nur das letzte in unveränderter Form beigelegt werden.

Wären bei dem Schwefelarsen Schwefelzinn oder Schwefelantimon gewesen, so blieben die Metalle derselben beim Auflösen des in der Reductionsröhre befindlichen Rückstandes in regulinischer Form zurück (Antimon fände sich auch in der Lösung). Sie müfsten nach bekannten Methoden bestimmt werden. Ihr Gewicht würde alsdann auf die ganze Menge des im Schälchen erhaltenen Rückstandes berechnet und das Gewicht der ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen von dem Gesammtgewicht des Rückstandes abgezogen werden. Der Rest wäre die Menge des dem vorhandenen Arsen entsprechenden Schwefelarsens.

Untersuchung einer Art Gährung, hervorgebracht in Kartoffelkleyen;

von *E. A. Scharling.*

Es ist bekannt, dafs man in der letzten Zeit bei der Gährung verschiedener amylonhaltiger und zuckerhaltiger Körper eine Bildung von Buttersäure bemerkt hat. Als ein nicht uninteressanter Beitrag zu diesen Erfahrungen hoffe ich, dafs Folgendes dienen kann. — Der Bäcker Steenberg in Boras in Schweden hatte bemerkt, dafs, wenn man die Kartoffelkleyen in feuchtem

Zustande in einem bedeckten Thontopfe an eine Stelle bringt, wo die Wärme in 48 — 72 Stunden nicht unter 30° fällt und nicht über 40° steigt, dieselben in eine Art Gährung übergehen. Unter Kartoffelkleyen versteht man die Masse, welche auf dem Siebe oder im Tuche zurückbleibt, wenn man die Kartoffeln auf einem Reibeisen zu einer Grütze gerieben und mit kaltem Wasser abgewaschen hat. Solche gegohrene Kartoffelkleyen braucht er bei der Zubereitung des Schwarzbrodes. Aufgefordert (1842), diese Angabe zu prüfen, machte ich mehrere Versuche, von deren Resultaten ich hier nur anführen will: dafs die angegebene Gährung wirklich eintritt und theils von einer starken Entwickelung der Kohlensäure, theils auch von der Bildung der Buttersäure begleitet ist. Da die Versuche zu einer Zeit angestellt wurden, wo ich Pelouze's Arbeit über die Bildung der Buttersäure aus Zucker noch nicht kannte, sah ich im Anfange den Geruch der Buttersäure, welche bei dieser Gährung vorkam, für ein zufälliges Phänomen an, aber ich wurde bald überzeugt, dafs die Säure sich beinahe immer bildet, wenn die Kartoffelkleyen auf die beschriebene Weise behandelt werden. Um die Buttersäure in dem freien Zustande darzustellen, tröpfelte ich eine Auflösung kohlensauren Natrons auf die Kartoffelkleyen, bevor sie zur Gährung hingesetzt wurden. Nach 60 Stunden wurde eine Probe von der gährenden Masse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, wodurch ein sehr starker Geruch von Buttersäure sich zeigte. Darauf wurde die ganze Kartoffelmasse mit kaltem Wasser umgerührt, filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockenheit abgedampft. Durch Weingeist wurde das buttersaure und etwas essigsaures Natron aufgelöst. Ein Theil dieser Auflösung wurde zur Trockenheit abgedampft und die erhaltenen Salze einer Destillation mit verdünnter Schwefelsäure unterworfen. Hierdurch destilirte eine wässerige Auflösung von Buttersäure über, welche so concentrirt war, dafs einige Tropfen von Buttersäure auf der Oberfläche schwammen. Wenn die Destil-

lation zu lange fortgesetzt wird, so geht mit der Buttersäure zugleich Essigsäure über.

Der andere Theil der Weingeistauflösung wurde geradezu einer Destillation mit Schwefelsäure unterworfen, wodurch eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche einen angenehmen Geruch hatte, der dem des Rums glich.

Einige Versuche über Amylum;
von *E. A. Scharling.*

In seiner Beschreibung der Eigenschaften des Amylums sagt Berzelius (in seinem Lehrbuch der Chemie, 3r Bd. S. 301) unter Anderem: „Diese Kleisterbildung ist nicht als eine Auflösung zu betrachten, sondern sie ist eine Aufquellung im Wasser, wobei sie wie ein Schwamm dieses einsaugt und es wieder fahren läfst, wenn man sie auf eine poröse Masse legt, deren Poren das Bestreben haben, das Wasser mit der Stärke oder dem Kleister zu theilen.“

Diese Vergleichung fand ich auf eine schöne Weise durch folgende Beobachtung bekräftiget. Im Winter 1840 trat in Kopenhagen eine ziemlich starke Kälte ein, welche bewirkte, dafs viele Lebensmittel, welche es sonst nicht zu thun pflegen, froren; so fror unter Andern eine Portion Sagosuppe, welche vom vorigen Tage hingesetzt war. — Nach Vogel's Angabe über die Einwirkung des Frostes auf eine Amylumauflösung hatte ich erwartet, einen Theil des Amylums in Pulverform geschieden zu finden, da die oben erwähnte Suppe wieder aufgethaut war. Diefs fand indessen nicht Statt, dagegen aber theilte sich die ganze Masse in zwei Theile, in einen zusammenhängenden schwammigen Körper und eine klare Auflösung. Indem man die feste Masse aus der Auflösung hervorhob und geradezu

zwischen den Händen ausdrückte, erhielt man eine poröse, papierartige Masse, welche, wenn man sie in Wasser tauchte, sich beinahe augenblicklich, wie ein Schwamm, mit Wasser füllte. Unter einem Mikroskop zeigte diese Masse sich bestehend aus lauter kleinen zerriebenen Hüllen. Trocken glich diese Masse zum Theil Horn, wogegen gewöhnliches Amylum zu Kleister gekocht und durch eine starke Abkühlung zum Frieren gebracht, eine Masse gab, die nach dem Trocknen einer Papiermasse glich, welche zuerst nafs gewesen und nachher durch das Ausdrücken zerrissen ist. Bei Wiederholung dieser Versuche ergab sich, dafs dieses schwammartige Ansehen sich nur zeigte, wenn man das Amylum längere Zeit mit Wasser gekocht hatte. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt, wie man denken konnte, so viel Amylum aufgelöst, dafs Jodauflösung eine starke, blaue Farbe hervorbrachte. Wurde die schwammartige Masse mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das ausgeprefste Wasser bei Zusatz von Jodauflösung nicht länger eine blaue Farbe hervorbrachte und darauf die ausgewaschene Masse mit Wasser gekocht und nachher zum Frieren gebracht, so enthielt die klare Auflösung wiederum so viel Amylum, dafs ein blauer Niederschlag mit Jodauflösung hervorgebracht wurde. Ich wiederholte diese Behandlung viele Male, indem ich die gefrorne Masse auswusch, so lange sich die geringste Spur von aufgelöstem Amylum zeigte; ich fand immer, dafs eine neue Portion Amylum aus der Masse chemisch aufgelöst war. Es scheint also, dafs die Amylum-Hüllen nach und nach die Eigenschaft verlieren, durch's Frieren abgeschieden werden zu können, oder mit anderen Worten, die Hüllen des Amylums können nach und nach durch fortgesetztes Kochen in Wasser chemisch aufgelöst werden. Eine Elementaranalyse von dem durch Frost abgeschiedenen Amylum gab dieselben Resultate, wie gewöhnliches Amylum.

Physiologisch-chemische Untersuchungen;

von *C. Enderlin*, Dr. med.

„In der That ist die Phosphorsäure eines von den Bändern, durch welche die unorganischen und organischen Verbindungen verknüpft sind; man kann annehmen, dafs gerade diese Biegsamkeit ihrer Constitution, welche wir kennen gelernt haben, sie vor allen anderen Mineralsäuren befähigt, zum Bedarf der thierischen Oekonomie verwandt zu werden etc."

Graham.

Wenn es unläugbar ist, dafs wir in der Kenntnifs der organischen Hauptbestandtheile (Proteinverbindungen) des Blutes durch die unermüdlichen Forschungen ausgezeichneter Chemiker, deren Namen rühmlichst bekannt, in den letzten Jahren sehr wichtige Fortschritte gemacht haben, so läfst sich auf der anderen Seite doch nicht verkennen, dafs die Wissenschaft hinsichtlich der mineralischen Bestandtheile desselben, der Salze nämlich, die man, ihre hohe Wichtigkeit in der thierischen Oekonomie kaum ahnend, viel weniger klar durchschauend, bei Abhandlung thierischer Flüssigkeiten seit Jahren nur anhangsweise mitzuschleppen gewohnt ist, um keinen Schritt weiter geführt worden. Vergleicht man die älteren Angaben mit denen neuerer Forscher, so möchte viel eher ein Rückschritt, als ein Fortschritt zu erkennen seyn. Diesem Umstande, der Geringschätzung der Salze nämlich, so wie unrichtiger Methode bei der Zerlegung thierischer Säfte, ist es, wie wir überzeugt sind, zuzuschreiben, dafs bis heute noch die Constitution des Blutes, so wie mancher anderen Säfte, z. B. der Galle, des Harnes, der Milch, unhaltbare Hypothesen, die darüber vorgebracht worden und die alle widerlegt werden können, abgerechnet, fast gänzlich unbekannt geblieben ist. Die Zahl der verschiedenen Ansichten über solche Punkte kommt fast derjenigen der Forscher, die sich mit thie-

risch-chemischen Untersuchungen abgegeben haben, nahe. In dieser Beziehung wollen wir nur erwähnen, dafs, wie es scheint, von der Thatsache ausgehend, dafs eine kleine Menge ätzendes Alkali fähig ist, eine grofse Quantität Eiweifs aufzulösen, mehrere Chemiker die Ansicht ausgesprochen haben, dafs das Eiweifs, das unzweifelhaft den wesentlichsten Bestandtheil der Blutflüssigkeit (des liquor sanguinis) ausmacht, durch ätzendes Alkali (Natron, Kalk) gelöst, d. h. in der Form eines Natron-Albuminates im Blute sey. (Berzelius, Denis.)

Andere Chemiker sind der Meinung, dafs das kohlensaure Alkali mit dem Albumin in Verbindung sey. (Marcet, Lecanu). Das kohlensaure Alkali besitzt ebenfalls grofse Aufnahmsfähigkeit für Albumin. Man hat erstere Meinung schon defshalb bestritten, weil mit freier Kohlensäure in dem Blute kein kaustisches Natron zusammen existiren könne. (Marchand, Lehrbuch der physiologischen Chemie).

Mulder, dem wir die wichtigsten Entdeckungen in der Chemie des Blutes verdanken, erklärte, dafs das Blut im Wesentlichen eine wässerige Auflösung von (Natron-) Fibraten und Albuminaten sey, und dafs vorzüglich von der Art und Menge der damit verbundenen Basen seine Verschiedenheit abhängig sey.

Wieder Anderen scheint es wahrscheinlicher, dafs das Natron in dem Blute in der Form des doppeltkohlensauren Natrons sey. Auch soll das doppeltkohlensaure Alkali die Fähigkeit, Albumin zu lösen, noch in höherem Grade besitzen, als neutrales, kohlensaures Alkali. (Bird)

John Davy endlich postulirt die Anwesenheit des anderthalbkohlensauren Natrons in dem Blute, weil sich das Bicarbonat durch Einwirkung der atmosphärischen Luft zersetze.

Hr. Prof. Liebig schlofs schon früher mit Recht aus der Thatsache, dafs sich reines (von alkalischen Salzen freies) Albumin in völlig neutralen Salzen, namentlich Salpeter, auflöst,

und dafs eine solche Auflösung sich dem Blutserum ganz analog verhält, indem dieselbe in der Hitze gerinnt, durch Alkohol und Sublimat gefällt wird, so wie, dafs beim Verdünnen mit vielem Wasser sich das Albumin aus der Salpeterlösung niederschlägt, dafs auch die Neutralsalze an der Löslichkeit und Mischbarkeit des Albumins einen gewissen Antheil haben. (Handwörterbuch der Chemie von J. L. u. Pog. Bd. I. S. 876.

Wie das Albumin, so lösen sich auch der Faserstoff des venösen Blutes, so wie der Faserstoff des Muskelfleisches in Neutralsalzen auf. Man erhält eine Auflösung, die alle Eigenschaften des mit Säuren neutralisirten Blutserums besitzt. Sie coagulirt beim Erhitzen, wird durch Alkohol und Sublimat gefällt, trübt sich beim Verdünnen mit viel Wasser, wobei sich ein Körper niederschlägt, der in allen seinen Eigenschaften mit dem unlöslichen Albumin identisch ist. (Handwörterbuch der Chem. von J. L. und Pog. Bd. I. S. 881.)

Diese wichtige Entdeckung der Löslichkeit des reinen Albumins und venösen Fibrins in Neutralsalzen ist von Prosper Denis gemacht worden, und die Richtigkeit der Beobachtung haben Scherer, Marchand und neuerlichst ich bestätigt.

Welche der vorgetragenen Ansichten über den Zustand des Albumins in dem Blute, ist nun als die richtige zu betrachten?

Diese wichtige Frage konnte auf den bisher bei den Untersuchungen des Blutes eingeschlagenen Wegen nicht gelöst werden. Nur die Analyse einer sorgfältig bereiteten Asche, unterstützt durch andere Versuche, vermag hierauf eine definitive Antwort zu geben, und sie hat dieselbe, wie wir nicht zweifeln, gegeben.

Meine Untersuchung der Salze des Blutes des Menschen und verschiedener Thiere, die ich auf die Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig in dem verflossenen Sommer in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt habe, hat ergeben, dafs alle angeführten Vorstellungen, die die Löslichkeit und Mischbarkeit des Albumins

im Blute von ätzenden, oder kohlensauren Alkalien abhängig machen, als unhaltbar verworfen werden müssen, aus dem einfachen Grunde, weil das Blut weder ätzende, noch kohlensaure Alkalien enthält.

Das Albumin ist also weder in der Form eines (Natron-) Albuminates, noch in Verbindung mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natron im Blute, sondern, wie sich noch weiter ergeben wird, einzig und allein mit dreibasisch phosphorsaurem Natron (und Chlornatrium). Das Blut ist ein Salzalbuminat. Dreibasisch phosphorsaures Natron und Chlornatrium müssen als die wesentlichsten Salze mit alkalischer Basis betrachtet werden; namentlich dem ersteren verdankt das Blut, aufser der alkalischen Reaction, manche andere ausgezeichnete Eigenschaften, die längst bekannt, aber nicht richtig erklärt waren. Das dreibasisch phosphorsaure Natron, sowohl das mit 2 At. fixer Basis ($2 NaO + HO, P_2 O_5$) als das mit 3 At. ($3 NaO, P_2 O_5$), ganz besonders aber das letztere besitzt in hohem Grade nach meinen Beobachtungen die Fähigkeit, Proteinverbindungen aufzulösen. Das phosphorsaure Natron löst ferner, wie ich gefunden habe, phosphorsauren Kalk ($3 CaO, P_2 O_5$) in ansehnlicher Menge, so wie phosphorsaures Eisenoxyd auf. Man hat demnach durchaus nicht nöthig, zur Erklärung der Aufsaugung und Verbreitung des phosphorsauren Kalkes im thierischen Körper seine Zuflucht zu freien Säuren zu nehmen, am allerwenigsten aber zu einer Säure, die sich im Organismus nicht vorfindet, die nur in denselben hinein phantasirt worden ist.

Kein Chemiker hat bis jetzt, wie man bestimmt behaupten kann, milchsaure Salze in dem Thierkörper gefunden, so wenig wie freie Milchsäure, und man mufs sich hüten, aus einer Angabe von freier Milchsäure mehr zu entnehmen, als eine saure Reaction. Saure Reaction und freie Milchsäure sind bis heute ganz gleichbedeutend zu nehmen.

Schon aus früheren Beobachtungen hat sich die Löslichkeit

des phosphorsauren Kalkes in wässerigen Lösungen der Ammoniaksalze, in salmiakhaltigem Wasser (Wöhler), in kochsalzhaltigem (Thomson), selbst in reinem Wasser (R. Phillips), in reichlicher Quantität in Wasser, das etwas Thierleim oder Stärkmehl enthält, (Vauquelin) ergeben. (L. Gmelins Handbuch der Chemie).

Ferner löst sich ein Gemenge von Caseïn und phosphorsaurem Kalk mit Leichtigkeit in einer geringen Menge Alkali auf. (Haidlen in den Annalen der Chemie, Bd. XLV. S. 263.)

Aufser den angeführten beiden Salzen mit alkalischer Basis sind ferner als dem Blute und Organismus unentbehrlich phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd hervorzuheben. Wir hätten nun als wesentliche, nothwendige Salze oder Mineralsubstanzen dreibasisch phosphorsaures Natron, Chlornatrium, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd mit etwas phosphorsaurem Eisenoxyd.

Alle übrigen können, schon ihrer geringen Quantität wegen, als unwesentlich, zufällig betrachtet werden; wie Chlorkalium, schwefelsaures Alkali, wenn auch ihr Einflufs auf die Löslichkeit des Albumins u. s. w. nicht = 0 seyn kann.

Man kann wohl nicht bezweifeln, dafs das Chlorkalium, das sich in dem Körper mancher Thiere in gröfserer Menge vorfindet, weil dieselben in der Nahrung mehr zu sich nehmen, in seiner Wirkung nicht verschieden von dem Chlornatrium ist, dafs sich also beide ersetzen können. Das nämliche wird von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde geltend gemacht werden können, so wie von schwefelsaurem Kali und Natron.

Milchsaure, fettsaure und kohlensaure Salze finden sich, wie weiter unten bewiesen werden wird, in dem normalen (physiologischen) Blute nicht vor; eben so wenig können Ammoniaksalze statuirt werden.

Ob aber im kranken (pathologischen) Blute sich andere Salze (und welche) finden, ist eine höchst wichtige Aufgabe für

pathologisch-chemische Forschungen, und von hieraus, scheint mir, ist für die Theorie der Krankheit mancher wichtige Aufschlufs zu erwarten.

Allein hier herrscht noch grofse Finsternifs und es ist noch gar kein Anfang dazu gemacht worden. Es versteht sich aber von selbst, dafs man nicht, so oft man saure Reaction findet, hinschreiben darf, Milchsäure gefunden zu haben und die Quantität derselben aus der zur Neutralisation erforderten Gewichtsmenge Ammoniak bestimmen, wie dieses bis jetzt geschehen ist. Auf diese Art bringt man Confusion, aber nicht Licht in die Wissenschaft.

Wie unzweifelhaft durch das quantitative Verhältnifs der Salze im Allgemeinen, so wie durch die relative Quantität der angegebenen wesentlichen Salze, schon bemerkenswerthe Differenzen in dem physikalischen und chemischen Verhalten des ganzen Blutes bedingt sind, ohne dafs defshalb die Gesundheit auffallend gestört wird, so möchten manche krankhafte Zustände des Blutes (Dyskrasieen) von der Gegenwart in dem Blute gewöhnlich nicht vorkommender Salze, z. B. des choleïnsauren Natrons, kohlensauren Ammoniaks, harnsauren Natrons u. s. w. hauptsächlich abhängen.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dafs ich in der Blutasche beinahe immer, wenn auch nur spurweise, schwefelsauren Kalk gefunden habe, was jedoch bei der Verbreitung des Gypses in der Natur, seinem Vorkommen in Pflanzen, Quellwassern u. s. w. so wie seiner Löslichkeit in Wasser (1 Th. löst sich in 480 Th. Buchholz) nicht auffallen kann. Es ist mindestens überflüssig, wenn nicht unrichtig, anzunehmen, dafs derselbe Product der Verbrennung sey. In Beziehuug auf letztere nicht hinreichend begründete Meinung, will ich nur erwähnen, dafs ein nie fehlendes Product bei der trockenen Destillation schwefelhaltiger Thiersubstanzen, Schwefelammonium und schwefligsaures Ammoniumoxyd ist. Ferner müfste die Quantität des Gypses, wenn diese Ansicht

richtig wäre, in der Asche gröfser seyn und derselbe dürfte nie fehlen, was keineswegs der Fall ist. In der Blutasche eines Menschen, des Kalbes und eines Ochsen habe ich keine Spur gefunden.

Ursprünglich habe ich nur eine Untersuchung der Salze des Blutes beabsichtigt; allein ich habe es später für zweckmäfsig gehalten, meiner Arbeit eine gröfsere Ausdehnung zu geben und hierin ist es begründet, dafs Analysen, die schon vor mehreren Monaten vollendet, erst jetzt der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Ich beginne mit der Analyse der menschlichen Blutasche und schicke die Angaben der Chemiker, die die Salze des Blutes untersucht haben, voraus.

Berzelius giebt nach seiner Analyse, im Jahre 1807 angestellt, folgende Salze an: (Schw. J. 10. 149.)

Milchsaures Natron.

Salzsaures Natron und Kali.

Phosphorsaures Natron und freies Natron.

Marcet (Schw. J. 10) giebt an:

Salzsaures Natron und Kali.

Basisch-kohlensaures Natron.

Schwefelsaures Kali.

Phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde.

Lecanu (Etudes chimiques sur le sang humain. Thèse. Paris 1837) führt an:

Chlornatrium und Chlorkalium.

Kohlensaures Natron mit phosphorsaurem Natron und schwefelsaurem Natron.

Phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde.

Kohlensaure Kalkerde und Bittererde.

Denis (Recherches expérimentales sur le sang humain, considéré à l'état sain, Paris 1830, und Essai sur l'application de la Chimie à l'étude physiologique du sang de l'homme u. s. w. Paris 1838) giebt an:

Schwefelsaures Natron.
Schwefelsaures Kali.
Phosphorsaures Natron.
Chlornatrium.
Oel- und margarinsaures Natron.
Buttersaures (?) Natron.
Natron.
Kalk.
Magnesia.
Phosphorsauren Kalk.

Richardson (on the chemical composition of human blood, in Thomsons Records of general science, Vol. IV.) führt an:

Milchsaures Alkali.
Kohlensaures Alkali.
Chlornatrium und Chlorkalium.
Phosphorsaures Natron und schwefelsaures Natron.
Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde.
Kohlensaure Kalkerde und Talkerde.

Marchand (Lehrbuch der physiologischen Chemie) giebt an:

Chlornatrium und Chlorkalium.
Kohlensaures Natron.
Schwefelsaures Natron.
Phosphorsaures Natron.
Phosphorsaure Kalkerde.
Phosphorsaure Bittererde.
Milchsaures Natron.
Milchsaures Ammoniak.
Fettsaure Salze (in geringer Menge).

Meine Untersuchungen haben zu verschiedenen Resultaten geführt. Das Verhalten der menschlichen Blutasche, das ich in dem Folgenden ausführlich schildern will, kommt allen von mir untersuchten Blutaschen in ganz gleicher Art zu, wefshalb ich,

um Wiederholungen zu vermeiden, aller späteren Bemerkungen mich entheben werde.

Frisches Blut wurde (mit dem Faserstoffe) zur Trockne abgedampft, gepulvert, verkohlt und zu Asche verbrannt. Die Verkohlung und Verbrennung geschah in einem gewöhnlichen hessischen Schmelztiegel. Später fand ich, dafs die Operation vortrefflich in einem Platintiegel gelingt, so dafs ich jetzt alle Einäscherungen in demselben vornehme. Bei sorgfältig geleitetem Feuer erhalte ich immer eine Asche von der gröfsten Trockenheit und Zartheit, die aus dem Tiegel zu blasen ist, von gelbrother bis braunrother Farbe, ohne alle Kohle.

Die Asche verhält sich: wie folgt.

a) Beim Uebergiefsen mit Säuren erfolgt kein Aufbrausen.

b) Durch Ausziehen mit heifsem Wasser erhält man eine sehr alkalische Flüssigkeit, die in allen Fällen phosphorsaure Alkalien, schwefelsaure Alkalien, Chlornatrium und zuweilen Chlorkalium und nur diese Salze enthält:

Der wässerige Auszug zeigt aber folgendes Verhalten:

α) Mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzt, entsteht ein gelblicher Niederschlag, der sich theilweise, ohne Gasentwickelung, unter Zurücklassung von Chlorsilber, in Salpetersäure löst. Bei der vorsichtigen Neutralisation des sauren Filtrats mit Ammoniak, erscheint der charakteristische gelbe Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Silberoxyd. ($3\,AgO, P_2\,O_5$). Nach der Fällung des wässerigen, alkalisch reagirenden Auszuges der Asche durch salpetersaures Silberoxyd, ist die Flüssigkeit neutral.

β) Beim Versetzen des wässerigen Auszuges der Asche mit einer Lösung von neutralem Chlorcalcium, entsteht ein starker, gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurem Kalk ($3\,CaO, P_2\,O_5$), der sich ebenfalls ohne die geringste Gasentwickelung in Salpetersäure löst. Versetzt man die

salpetersäurehaltige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und neutralisirt mit Ammoniak, so fällt, wie oben, dreibasisch phosphorsaures Silberoxyd nieder. Nach Zusatz des Chlorcalciums ist die Flüssigkeit neutral.

Aus den erwähnten Reactionen ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Die alkalische Reaction der Asche kann nicht durch kohlensaures Alkali bedingt seyn, denn sowohl die Asche, als die mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorcalcium erhaltenen Niederschläge, lösen sich ohne Gasentwickelung in Säuren.

2) Die alkalische Reaction der Asche kann nicht durch ätzendes Natron oder Kali bedingt seyn, indem sonst die Flüssigkeit nach Zusatz einer Auflösung von neutralem Chlorcalcium nicht neutral werden könnte. Es kann demnach auch nicht etwa von einer Zerlegung des kohlensauren Alkalis in der Glühhitze durch Kohle die Rede seyn.

3) Folgt aus der Abwesenheit des kohlensauren Alkalis in der Asche, dafs das Eiweis im Blute nicht in der Form einer Natronverbindung (als Natron-Albuminat) enthalten ist, indem sonst die Asche kohlensaures Alkali oder (bei Anwesenheit von Gyps) kohlensauren Kalk enthalten müfste, wie dieses bei der Milch der Fall ist, in der nach den Untersuchungen von Haidlen und Rochleder das Caseïn in der Form von Caseïn-Natron enthalten ist. (Annalen der Chemie, Bd. XLV. S. 254 u. 263.)

4) Folgt aus der Abwesenheit der kohlensauren Alkalien in der Asche, die Abwesenheit der milchsauren, essigsauren und fettsauren Alkalien in dem Blute. Dafs das Blut keine Milchsäure und milchsauren Alkalien enthält, habe ich schon früher durch directe Versuche bewiesen. (Annalen der Chemie, Bd. XLVI. S. 164.)

5) Folgt weiter aus der Abwesenheit der kohlensauren Alkalien in der Asche, dafs auch das Blut keine kohlensauren Alkalien enthält. Das Eiweis kann defshalb in dem Blute nicht

in Verbindung mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Alkali enthalten seyn.

6) Als weiteren Beweis der Abwesenheit der kohlensauren und organischsauren Alkalien in dem Blute, möchte ich betrachten die fast immer gefundenen kleinen Quantitäten von schwefelsaurem Kalk, der nothwendig sich mit dem kohlensauren Alkali umsetzen würde. Schon beim Kochen der gepulverten, schwefelsauren Kalkerde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron oder Kali tritt vollständige Zersetzung ein. (H. Rose's analytische Chemie.) Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs überall im thierischen Körper, wo sich diese beiden Salze begegnen die Umsetzung in schwefelsaures Alkali und kohlensauren Kalk geschieht. Den schönsten Beweis aber für die Umsetzung bei dem Processe der Einäscherung, giebt folgende Thatsache: Der Rus enthält schwefelsauren Kalk. Wird er zu Asche verbrannt, so giebt er keine Spur von Gyps, weil das zerstört werdende Kalisalz kohlensaures Kali bildet, womit sich der Gyps beim Glühen in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Kali umsetzt (Berzelius). Durch die Umsetzung des schwefelsauren Kalkes durch das kohlensaure Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak und kohlensauren Kalk, wird ersterer von der gröfsten Wichtigkeit für die Ernährung der Pflanzenwelt, indem dadurch eines der nothwendigsten Nahrungsmittel der Gewächse im Boden fixirt wird und durch die Wurzeln aufgenommen werden kann. (Prof. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Pflanzenphysiologie).

In Wien dient eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die man mit gemahlenem Gyps leicht vollständig zerlegen kann, und die aus zersetztem Harn durch Destillation gewonnen wird, zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak, was zur Bereitung von Salmiak (durch Versetzen mit Kochsalz) verwendet wird (Mitscherlich's Chemie).

Die weiter unten mitzutheilenden Kothanalysen geben ebenfalls ein belehrendes Beispiel ab.

Diese Thatsachen mögen jedoch hinreichen, auch dem weniger Eingeweihten die Ueberzeugung zu geben, dafs Analysen von Blutaschen, die schwefelsauren Kalk und kohlensaures Alkali zusammen angeben, nicht richtig seyn können, namentlich reihenweise und hundertweise angestellte.

7) Wenn nun die alkalische Reaction der Blutasche und des Blutes nicht abhängig ist von kohlensauren noch ätzenden Alkalien, so kann sie nur bedingt seyn durch phosphorsaures Natron. (3 NaO, P_2 O_5).

8) Aus der Anwesenheit des dreifachbasisch phosphorsauren Natrons in der Asche, mufs man ferner schliefsen, dafs in dem Blute das basisch phosphorsaure Natron der früheren Chemiker ist (3 NaO, P_2 O_5), weil nur dieses Salz selbst nach dem Rothglühen noch dreibasisch ist und in Silberlösungen denselben gelben Niederschlag hervorbringt, wie das gewöhnliche, phosphorsaure Natron. (Graham's Chemie).

9) Fände das gewöhnliche, phosphorsaure Natron in dem Blute sich vor (2 NaO + H O, P_2 O_5), so müfste in der Asche zweifachbasisch phosphorsaures seyn (pyrophosphorsaures), weil beim Glühen das dritte Atom Basis (H O) entweicht *).

Läfst man eine Blutasche mehrere Stunden an der feuchten Luft liegen, und übergiefst dieselbe nachher mit einer Säure, so findet Aufbrausen statt. Das dreifachbasische phosphorsaure Natron verwandelt sich nämlich an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft, theilweise in kohlensaures Natron. 3 NaO, P_2 O_5 wird zu 2 NaO + H O, P_2 O_5 und NaO, CO_2. (Liebig.)

Das dritte Atom fixer Basis wird durch ein Atom flüchtiger

*) In der That habe ich neuerlichst mehrfach in der Asche des Blutes und Fleisches mehrerer Thiere zweifachbasisch phosphorsaures Natron gefunden. Die Asche zeigte in diesem Falle geringere alkalische Reaction.

Basis (H O) ersetzt. Beim Glühen geht die Kohlensäure wieder fort mit dem Wasser und man hat wieder (3 NaO, P_2 O_5).

Das Verhalten des Blutserums gegen kohlensaures Gas, so wie alle Erscheinungen des Respirationsprocesses sind durch die Gegenwart des dreibasisch phosphorsauren Natrons im Blute vollkommen erklärt. Beide phosphorsauren Salze (2 NaO + H O, P_2 O_5) und (3 NaO, P_2 O_5) sind durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet, eine Menge kohlensaures Gas zu absorbiren. (Graham's Chemie und L. Gmelin's Handbuch).

Setzt man einer Lösung von sogenanntem neutralem, phosphorsaurem Natron (2 NaO + H O, P_2 O_5), die viel kohlensaures Gas verschluckt hat, eine stärkere Säure zu, so findet Aufbrausen statt. Dasselbe habe ich beobachtet, als ich eine Lösung von basischem Salz (3 NaO, P_2 O_5) nur kurze Zeit in dem Zimmer stehen liefs.

Die Asche der Samen verhält sich nach Versuchen, die Hr. Prof. Liebig anstellen liefs, an feuchter Luft gerade wie die Blutasche. Die Samenasche ist überhaupt, was sehr merkwürdig ist, identisch mit der Blutasche, wie dieses aus den in dem Laboratorium zu Giefsen ebenfalls angestellten Analysen erhellt.

Ehe ich die gefundene Zusammensetzung der Asche angebe, bemerke ich über den Gang der Analyse und die Bestimmung der einzelnen Körper Folgendes:

Die Asche wurde nach dem Glühen und Erkalten gewogen, mit Wasser ausgekocht und auf dem Filtrum so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrates auf dem Platinbleche nur noch einen geringen Rückstand liefs. In diesem wässerigen Auszuge wurden die Schwefelsäure und das Chlor vermittelst salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd bestimmt, und aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts und des Chlorsilbers die Menge der Schwefelsäure und des Chlors berechnet.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure geschah, wenn nicht ausdrücklich eine andere Methode angegeben wird, durch eine Lösung von Chlorcalcium. Aus dem Gewichte des phosphorsauren Kalkes ($3\,CaO, P_2O_5$) wurde die darin befindliche Menge Phosphorsäure berechnet.

Zur Bestimmung und Trennung der Alkalien fällte ich den wässerigen Auszug der Asche mit Chlorbarium und Barytwasser, entfernte in dem Filtrate den überschüssigen Baryt durch kohlensaures Ammoniak, dampfte das neue Filtrat ab, glühte in einer Platinschale gelinde bis keine Salmiakdämpfe mehr weggingen und wog.

Die gewogenen Chlormetalle wurden in Wasser gelöst, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, aus dem Gewichte des Kaliumplatinchlorids das Chlorkalium berechnet und durch Abziehen des Gewichtes des Chlorkaliums von dem Gewichte beider Chlormetalle die Menge des Chlornatriums gefunden. Aus dem Gewichte des Chlornatriums und Chlorkaliums ergiebt sich ferner die Menge des Natriums und Kaliums.

Die Bestimmung und Trennung der in Wasser unlöslichen Salze wurde nach folgender Methode vorgenommen:

Die Lösung der unlöslichen Asche in Salzsäure, versetzte ich mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, und dann mit reiner Essigsäure im Ueberschufs. Man erhält so einen Niederschlag von basisch phosphorsaurem Eisenoxyd, der alle Phosphorsäure enthält. Das erhaltene phosphorsaure Eisenoxyd wurde gewogen, in Salzsäure aufgelöst, durch Schwefelammonium gefällt, das erhaltene Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt und letzteres ebenfalls gewogen.

Das Gewicht des Eisenoxyds von dem des phosphorsauren Eisenoxyds abgezogen, giebt als Differenz das Gewicht der Phosphorsäure.

In der vom phosphorsauren Eisenoxyde abfiltrirten Flüssig-

keit fällte ich das noch gelöste Eisenoxyd durch ätzendes Ammoniak in dem Filtrate die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak und im neuen Filtrate die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Derselbe Gang wurde bei allen Analysen befolgt.

In 100 Theilen menschlicher Blutasche sind enthalten:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile.*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	22,100	83,746
Chlornatrium	54,769	
Chlorkalium	4,416	
Schwefelsaures Natron	2,461	

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile.*

Phosphorsaurer Kalk	3,636	15,175
Phosphorsaure Bittererde	0,769	
Eisenoxyd mit etwas phosphorsaur. Eisenoxyd	10,770	
	98,921.	

In dieser Asche fand sich kein Gyps.

Ehe ich zu einer anderen Blutasche übergehe, theile ich eine quantitative Analyse der menschlichen Speichelasche, so wie der Kothasche mit.

Analyse der Speichel-Asche.

Ich schicke auch hier die älteren Angaben voraus. Analysen des menschlichen Speichels sind von Berzelius, Bostoc, Gmelin und neuerlichst von Mitscherlich jun. angestellt worden. Es herrschen hier eben so viel differente Angaben über die Salze des Speichels, wie beim Blute. Hier wie dort mag in der unrichtigen Methode die Hauptsache falscher Angaben liegen.

Berzelius (Gmelin's Handbuch) giebt nur an:

Salzsaures Kali und Natron.

Milchsaures Natron.

Natron.

Bostoc (N. Gehl 4. 568) giebt an:

Chlornatrium.

Phosphorsaures Natron und

Phosphorsauren Kalk.

Tiedemann und Gmelin (die Verdauung nach Versuchen) führen an:

Chlorkalium.

Schwefelcyankalium.

Essigsaures Kali.

Schwefelsaures Alkali.

Phosphorsaures Alkali.

Kohlensauren Kalk und Magnesia und

Phosphorsauren Kalk.

In der Asche des Speichels geben dieselben Forscher an:

Kohlensaures Alkali.

Phosphorsaures Alkali.

Schwefelsaures Kali.

Phosphorsauren Kalk mit wenig kohlensaurer Kalkerde und Talkerde.

Mitscherlich giebt folgende Salze an:

Chlorcalcium (?).

Milchsaures Natron und Kali.

Natron (mit Schleim verbunden).

Phosphorsauren Kalk und

Kieselerde.

Meine mehrfachen qualitativen Analysen der Speichelasche verschiedener Personen, so wie meines eigenen zu verschiedenen Zeiten, ergaben immer ganz dieselben Salze, die ich in der Blutasche gefunden habe. Die Asche war von weifser, etwas in das gelbliche ziehender Farbe, brauste mit Säuren durchaus nicht auf und zeigte sehr starke, alkalische Reaction. In allen Fällen enthielt die Asche des Speichels:

Dreibasisch phosphorsaures Natron.

Schwefelsaures Natron.
Chlornatrium und Chlorkalium.
Phosphorsauren Kalk.
Phosphorsaure Bittererde und
Phosphorsaures Eisenoxyd.

Alle Argumente, die ich früher gegen die Anwesenheit der milchsauren, essigsauren und kohlensauren Alkalien in dem Blute aus den Resultaten der Aschenanalyse vorgebracht habe, müssen auch hier geltend gemacht werden. Der Speichel enthält so wenig wie das Blut, milchsaure, essigsaure und kohlensaure Salze.

Die alkalische Reaction des frischen Speichels, wie der Speichelasche, ist bedingt durch phosphorsaures Natron. Der Schleim, die Proteinverbindungen können also auch nur durch letzteres Salz gelöst seyn.

Schon früher, ehe ich die Zusammensetzung der Asche kannte, habe ich durch einen directen Versuch keine Milchsäure in dem Speichel finden können. Auf diesen Versuch lege ich jedoch keinen besondern Werth, weil die Menge des Speichels immerhin unbeträchtlich war. Die Zusammensetzung der Asche und die Thatsache, dafs das Blut keine milchsaure Salze enthält, können jedoch über die Abwesenheit derselben in dem Speichel nicht den geringsten Zweifel lassen.

Aeschert man Speichelschleim, der auf dem Filter ausgewaschen worden, ein, so erhält man eine neutrale Asche, die, neben Spuren von Chlornatrium und phosphorsaurem Natron, phosphorsauren Kalk enthält.

Die Asche des sogenannten Zahnweinsteins bestand in einem Versuche ebenfalls aus phosphorsaurem Kalke mit Spuren von phosphorsaurem Natron und Chlornatrium.

Durch die überaus freundliche Unterstützung einiger jungen Chemiker bin ich in den Besitz einer hinreichenden Menge Speichels gekommen, um eine quantitative Analyse der Asche derselben machen zu können.

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile:*

Dreibasisch phosphors. Natron ($3\,NaO, P_2O_5$)	28,122	
Chlornatrium und Chlorkalium	61,930	92,367
Schwefelsaures Natron	2,315	

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*

Phosphorsaure Kalkerde Phosphorsaure Bittererde Phosphorsaures Eisenoxyd	5,509	5,509
	97,876.	

Die grofse Menge löslicher Salze, insbesondere aber des dreibasisch phosphorsauren Natrons, so wie des phosphorsauren Eisenoxyds im Speichel, scheint mir für die Verdauung und Blutbildung im höchsten Grade bedeutungsvoll und ich kann nicht unterlassen, meine Ueberzeugung dahin auszusprechen, dafs eine Verfolgung dieser Verhältnisse in kurzer Zeit mehr Licht verbreiten wird über den Verdauungsprocefs, als alle Versuche mit dem gänzlich hypothetischen Pepsin und der künstlichen (bisherigen) Verdauungsflüssigkeit verbreitet haben und zu verbreiten fähig sind.

Während frühere Physiologen (Rudolphi's Physiologie) von der grofsen Wichtigkeit des Speichels, der Galle und pankreatischen Flüssigkeit für die Verdauung innig überzeugt waren, finden sich neuere Physiologen veranlafst, den Speicheldrüsen, dem Pankreas u. s. w., so wie ihren Secreten keine besondere Bedeutung zu vindiciren. Man hält die Wirkung des Speichels und der Galle bei dem Verdauungsacte nur für gering und unwesentlich, und erwartet Alles vom Pepsin und der Milchsäure. (R. Wagner's Physiologie.)

Wir sind durch unsere Aschenanalysen zu einer anderen Ansicht gekommen und nehmen keinen Anstand, die Verdauung im Wesentlichen als eine einfache chemische Auflösung der Nahrungssubstanzen in phosphorsaurem Natron, choleïnsauren Natron

und Chlornatrium zu erklären, und wenn wir nicht sehr irren, so wird diese Ansicht noch durch die vergleichende Anatomie und Entwickelungsgeschichte des Embryo's unterstützt. Diese Andeutung mag für jetzt genügen. Eine weitere Ausführung und Begründung dieser Ansicht vom Verdauungsprocesse durch chemische Versuche, Entwickelungsgeschichte und vergleichende Anatomie kann erst später versucht werden, da unsere Beobachtungen noch nicht zahlreich genug sind.

Dafs man bisher nicht auf dem rechten Wege wandelte, möchte sich hinreichend daraus ergeben, dafs wir, trotz aller in neuester Zeit über die Verdauung angestellter Versuche, namentlich der sogenannten künstlichen Verdauungsversuche, über diesen Procefs noch so wenig wissen, wie früher.

Ansichten oder Behauptungen, wie die, dafs das geronnene Albumim, das nach seiner Wiederauflösung durch den Verdauungsprocefs in der Hitze nicht mehr gerinnt, in Speichelstoff und Osmazom verwandelt werde, d. h. in zwei gänzlich unbekannte und hypothetische Stoffe, können natürlich nicht als die Wissenschaft fördernde betrachtet werden. Das sogenannte Osmazom ist ein Gemenge aller in Weingeist löslichen Stoffe thierischer Flüssigkeiten und fester Theile, des Blutes sowohl wie der Secrete und enthält aufser einigen unbekannten chemischen Verbindungen, Harnstoff, Gallenstoffe, Kochsalz, Spuren von phosphorsaurem Natron u. s. w.

Analyse der menschlichen Kothasche.

Berzelius hat schon vor sehr langer Zeit eine Analyse des menschlichen Kothes angestellt, und fand damals (Gmelin's Handbuch) folgende Salze:

Kohlensaures Natron.

Schwefelsaures Natron.

Salzsaures Natron.

Phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde.

Ich habe mehrere Versuche mit den Excrementen angestellt, die ich hier mittheile.

A. *Frische Excremente*, pulpös, gelbbraun, alkalisch reagirend, wurden getrocknet und eingeäschert. Ich erhielt eine weifse Asche, die alkalisch reagirte und mit Säuren aufbrauste. Sie enthielt:

Dreibasisch phosphorsaures Natron (wenig).
Chlornatrium.
Schwefelsaures Alkali.
Phosphorsaure Kalkerde und Bittererde (sehr viel).
Kohlensaure Kalkerde und schwefelsaure Kalkerde.
Phosphorsaures Eisenoxyd (Spur).

B. *Eine zweite* Quantität derselben Excremente wurde mit Wasser extrahirt, der braune alkalische Auszug auf dem Wasserbade verdampft. Während der Verdampfung bildeten sich auf der Oberfläche zusammenhängende, gelbbraune Membrane, die sich nach der Abnahme wieder erneuerten.

a) Die eine Hälfte des verdampften, wässerigen Auszuges wurde zu Asche verbrannt. Die Asche war sehr alkalisch und brauste mit Säuren stark auf. Sie enthielt:

Kohlensaure Alkalien.
Phosphorsaure Alkalien.
Schwefelsaure Alkalien.
Kochsalz und phosphorsaure Erden.

b) Die zweite Hälfte des verdampften, wässerigen Auszuges extrahirte ich mit Alkohol. Der alkoholische Auszug hatte eine rothe, in das grünliche spielende Farbe und reagirte alkalisch. Mit demselben wurden folgende Versuche gemacht.

α) Eine Probe wurde mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entstand ein sehr bedeutender Niederschlag und beinahe gänzliche Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Durch Zutröpfeln von

Essigsäure wurde der Niederschlag fast ganz wieder aufgelöst.

β) Eine andere Probe wurde tropfenweise mit Barytwasser versetzt. Sehr voluminöser Niederschlag von gelbgrünlicher Farbe. Die Flüssigkeit beinahe farblos.

γ) Durch Behandeln mit Thierkohle wurde eine dritte Probe des Filtrates gänzlich entfärbt.

δ) der gröfste Theil des alkoholischen Auszuges wurde verbrannt.

Die Asche, deren wässeriger Auszug Curcumapapier dunkelbraunroth färbte, bestand zum gröfsten Theil aus:
Kohlensaurem Alkali, mit Spuren von
dreibasisch phosphorsaurem Natron und Chlornatrium.

ε) Die Membrane und alles von dem Alkohol nicht Aufgenommene wurden auf dem Filtrum mit Alkohol ausgewaschen und verbrannt.

Ich erhielt eine neutrale Asche, die phosphorsauren Kalk und Bittererde enthielt und nur Spuren von Kochsalz und phosphorsaurem Alkali.

C. *Der durch Wasser* extrahirte Kothrückstand gab eine neutrale Asche; die phosphorsaure Kalkerde und Bittererde, so wie schwefelsaure Kalkerde enthielt, mit Spuren von Chlornatrium und phosphorsaurem Alkali.

Ich erlaube mir folgende Bemerkungen:

Beachtet man das Verhalten des alkoholischen Auszuges gegen Barytwasser, basisch essigsaures Bleioxyd, so wie in der Glühhitze, so kann man wohl nicht im Zweifel seyn über die Gegenwart einer gewissen Menge unveränderten, choleïnsauren Natrons in dem Kothe. In mehreren anderen Versuchen mit dem Kothe anderer Individuen, so wie in dem Kothe der Hauskatze, habe ich ebenfalls choleïnsaures Natron in kleiner Menge gefunden. Dafs jedoch nicht immer choleïnsaures Natron sich

findet, geht aus einer mitzutheilenden Analyse der Kothasche hervor.

Der letztere Fall möchte immer eintreten, wenn die Excremente länger in dem Dickdarme verweilen (bei trägem Stuhlgange), wo die löslichen Theile vollkommener resorbirt werden können.

Es geht ferner aus Obigem hervor, dafs der kohlensaure Kalk Product der Umsetzung des Gypses mit dem aus dem choleïnsaurem Natron beim Glühen gebildeten, kohlensauren Natron ist.

Zuletzt ergiebt sich aus der Membranbildung die Anwesenheit einer gewissen Menge Eiweifses.

100 Theile Kothasche eines anderen Individuums enthalten:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile:*	
Kochsalz und schwefelsaures Alkali	1,367
Zweifach basisch phosphorsaures Natron	2,633
B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*	
Phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde	80,372
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,090
Schwefelsaure Kalkerde	4,530
Kieselerde	7,940
	98,932.

Aus der Abwesenheit des kohlensauren Kalkes in dieser Asche geht deutlich hervor die Abwesenheit des choleïnsauren Natrons (Galle). Der Koth war nicht pulpös, sondern von sehr fester Consistenz. Die Anwesenheit einer geringen Menge phosphorsauren Natrons kann nicht auffallend seyn. Andere haben es nur defshalb nicht gefunden, weil sie es nicht gesucht haben. Aus der Angabe einer gewissen Quantität löslichen Eiweifses in der Analyse von Berzelius, kann man mit Bestimmtheit auch auf die Gegenwart des phosphorsauren Alkalis schliefsen, denn beide scheinen unzertrennlich.

In einem Versuche fand Berzelius in drei Unzen frischen Kothes anderthalb Drachmen Galle, in demselben concentrirten Zustande, wie in der Gallenblase. (Rudolphi's Physiologie).

Eine geringe Menge phosphorsauren Alkali's vermifste ich in gar keiner Asche, sowohl fester, als flüssiger thierischer Theile.

Die Asche des Sperlingkothes, die heftig aufbrauste und alkalisch reagirte, enthielt:

Dreibasisch phosphorsaures Natron.
Schwefelsaures Alkali.
Chlornatrium.
Phosphorsaure Erden.
Kohlensaure Erden und
Eisenoxyd (phosphorsaures).

Der Koth enthielt eine Menge Harnsäure.

(Der Schlufs folgt im nächsten Heft.)

Notiz über einige gepaarte Verbindungen der Chlorkohlenstoffe;
von Dr. *H. Kolbe* in Marburg.

Die Untersuchung der Zersetzungsproducte des Schwefelkohlenstoffs durch Einwirkung von Chlorgas hat zu den nachfolgenden Resultaten geführt, deren Einzelnheiten ich nach Beendigung der Arbeit ausführlicher mittheilen werde.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid: $C\,Cl_2, S\,O_2$. Diese Verbindung entsteht, wenn Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Chlorgas ausgesetzt wird. Es ist derselbe weifse flüchtige Körper, welcher von Berzelius entdeckt und als Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlorunterschwefliger Säure beschrieben ist (siehe dessen Lehrbuch der Chemie Bd. II.).

Er ist mit gröfserer Wahrscheinlichkeit als eine gepaarte Verbindung von schwefliger Säure mit Kohlensuperchlorid zu betrachten. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt er in Chlorkohlenoxydgas, Salzsäure und schweflige Säure.

Chlorkohlenunterschwefelsäure: $HO + C_2\,Cl_3,\,S_2\,O_5$. Die vorige Verbindung wird von kaustischen Alkalien, unter starker Erhitzung, in grofser Menge gelöst. Die neutrale Auflösung enthält aufser Chlorkalium ein neues Salz, dessen Säure aus Unterschwefelsäure besteht, gepaart mit dem zweiten Chlorkohlenstoff. Sie bildet ohne Ausnahme im Wasser und Alkohol lösliche, leicht krystallisirende Salze, wird nicht von rauchender Salpetersäure oder Königswasser oxydirt, und besitzt eine so grofse Vereinigungskraft, dafs sie selbst die Salzsäure aus ihren Verbindungen auszutreiben vermag. Sie krystallisirt in kleinen Prismen, welche an der Luft schnell zerfliefsen und läfst sich zum Theil unzersetzt sublimiren. Ihre Salze zerlegen sich beim Erhitzen in Chlorkohlenoxydgas, schweflige Säure und Chlormetall, welches rein zurückbleibt.

Schwefligsaures Kohlenchlorid: $C\,Cl,\,S\,O_2$. Zinnchlorid, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduciren das schwefligsaure Kohlensuperchlorid zu einem indifferirten, im Wasser und Alkohol löslichen Körper, welcher sich beim Abdampfen unter Entbindung von Chlorkohlenoxydgas leicht zersetzt. Chlorgas wird von seiner Auflösung im Wasser absorbirt und giebt einen reichlichen Niederschlag von regenirirtem, schwefligsaurem Kohlensuperchlorid.

Chlorformylunterschwefelsäure: $H\,O + C_2\,H\,Cl_2,\,S_2\,O_5$. Die vorige Verbindung vereinigt sich mit den kaustischen Alkalien unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von 1 Atom Wasser zu einem löslichen, krystallisirenden Salze. Die Säure ist Unterschwefelsäure, mit Formylsuperchlorür gepaart. Sie gleicht in den meisten Beziehungen der Chlorkohlenunterschwefelsäure. Ihre Salze geben beim Erhitzen Chlorkohlenoxydgas,

schweflige Säure und Wasser; Chlormetall bleibt mit Kohle gemengt zurück.

Chlorkohlenoxalsäure (Chloressigsäure): $H\,O + C_2\,Cl_3,\,C_2\,O_3$. Kohlenchlorid C Cl in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche und unter einer Wasserschicht dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird nach einiger Zeit in festes Superchlorür verwandelt. Die darüberstehende Flüssigkeit enthält Salzsäure und Chloressigsäure. Der Chlorkohlenstoff: $C_2\,Cl_3$ hat sich also im Entstehungsmomente mit Wasser zersetzt nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{matrix} 2\,C_2\,Cl_3 \\ 4\,H\,O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 3\,H\,Cl \\ H\,O + C_2\,Cl_3,\,C_2\,O_3. \end{matrix}$$

Vergleichende Versuche haben mich überzeugt, dafs das Kohlensuperchlorür für sich unter gleichen Verhältnissen das Wasser nicht zu zersetzen vermag. Die chloressigsauren Salze werden beim Erhitzen in Chlormetall, Chlorkohlenoxyd- und Kohlenoxydgas zerlegt.

Ich begnüge mich, hier noch auf die Folgerungen hinzudeuten, welche sich aus dem so eben Mitgetheilten über die neuere Substitutionstheorie überhaupt, wie insbesondere über Dumas' Ansichten von der Constitution der Chloressigsäure ableiten lassen. Eine specielle Erörterung dieses Gegenstandes behalte ich mir bis nach Beendigung der Untersuchung vor.

Chemische Untersuchung der Muskeln eines Alligators.

von *Schlossberger*, Dr. med.

Neben der vergleichenden Anatomie, dieser seit Cuvier so gründlich und umfassend durchgebildeten Wissenschaft, steht die *vergleichende Thierchemie*, dieser zweite, wohl gleichwichtige Grundpfeiler einer ächten allgemeinen Physiologie noch sehr

dürftig da, und jeder auch noch so kleine Beitrag zu unseren Kenntnissen darin, dürfte darum willkommen seyn.

Bei Gelegenheit einer von der medicinischen Facultät in Tübingen 1837 gestellten Preisaufgabe, hatte der Verf. eine ziemliche Anzahl vergleichender Analysen des Fleisches verschiedener Thiere angestellt, und sich namentlich bemüht, Repräsentanten aus den verschiedenen Klassen der Wirbelthiere zu seinen Untersuchungen zu wählen; nur die Muskeln eines Thieres, aus der *Klasse der Reptilien,* hatte er damals nicht in hinreichender Quantität erhalten können und so eine Lücke in seinen Untersuchungen gelassen, die durch einen günstigen Zufall er diesen Winter im Laboratorium zu Giefsen wenigstens einigermafsen ausfüllen konnte.

Durch die Güte des Hrn. Prof. Bischoff erhielt er nämlich eine ansehnliche Quantität der Musculatur eines frisch gestorbenen, erwachsenen *Kaimans;* die erhaltenen Muskeln waren reichlich mit einem derben, eigenthümlich riechenden Fett durchwachsen, sehr blafs, so dafs sie der Farbe nach dem gewöhnlichen Fischfleische näher standen als dem der höheren Wirbelthiere; alle Muskelfasern waren mit Querstreifen versehen, und boten unter dem Mikroskope nichts besonderes dar; es wurden besonders die Muskeln der Brust und des Rückens zur Untersuchung gewählt, und zwar für den Gang der letzteren die von Berzelius in seiner Thierchemie beschriebene Methode angewendet. Die mechanisch, möglichst von Fett, Häuten, Zellgewebe und Gefäfsen gereinigte Muskelsubstanz enthielt etwa 80 pCt. Wasser, sie reagirte ganz schwachsauer, und hinterliefs nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser, eine völlig farblose Faser, die sich in allen ihren chemischen Eigenschaften der gewöhnlichen Fleischfaser durchaus identisch verhielt. Bemerkenswerth war nur die Erscheinung, dafs eine Quantität des so gereinigten *Muskelfaserstoffs* durch Gefrieren in einer kalten Nacht in freier Luft eine Röthe erlangte, die viel stärker war, als sie das Fleisch

vor seinem Ausziehen mit Wasser besessen hatte; der Grund davon möchte schwer anzugeben seyn, vielleicht aber gehört auch eine Beobachtung von Schwann hierher, der die Muskeln eines Karpfens bei der Maceratur roth werden sah.

Der *wässerige* filtrirte *Auszug* des Fleisches hatte eine sehr schwach röthliche Farbe und eigenthümlichen, blutähnlichen Geruch; Lackmus röthete er nur sehr wenig. Schon beim Erhitzen auf 30° C. wurde die Flüssigkeit vom Boden aus trübe, und bei 40° hatten sich schon grofse, fast ungefärbte *Eiweifscoagula* ausgeschieden. Es zeigte sich hierdurch eine grofse Analogie mit dem Fleische mehrererer Fische und des Flufskrebses, deren Eiweifs *) schon bei einer Temperatur von 30 — 35° zu gerinnen beginnt, während das höherer Thiere erst bei 50° dieselbe Veränderung erleidet. Auch in Betreff der Menge und Färbung des Coagulums schlofs sich dasselbe sehr nahe an Fischfleisch an, indem die Quantität desselben sehr ansehnlich, die Farbe aber nur grau, selbst bei 10° C. nicht röthlich war (geringe Quantität von cruor); beim Trocknen roch es stark fleischartig, beim Einäschern zeigte es nur Spuren von Eisenoxyd, neben einer ziemlichen Quantität phosphorsauren Kalks.

Auch nachdem die Flüssigkeit zum wallenden Kochen erhitzt und filtrirt worden war, schied sie beim Abdampfen immer wieder einige voluminöse Flocken aus. Das im Wasserbad eingedampfte Filtrat stellte ganz bratenartig riechenden, bräunlich gelben, ziemlich sauer reagirenden Syrup dar, wie man ihn, ein Gemische der verschiedensten Extractivstoffe, unter dem Namen *Osmazom* bei den gewöhnlichen Fleischarten begreift. Warmer Alkohol löste davon eine ansehnliche Quantität mit gelber Farbe, setzte aber beim Erkalten kleine cubische, gelblich weifse Krystalle ab, die sich durch kaltes Wasser, und noch besser durch

*) S. vergleichende chem. Untersuchungen des Fleisches verschiedener Thiere, von Dr. J. Schlofsberger. Stuttgart 1840 p. 36.

kalten Alkohol, recht gut auswaschen liefsen, da sie sich sehr wenig darin lösten. So gereinigt, verhielten sie sich durchaus wie Chevreul's *Kreatin.* Sie werden beim Erhitzen weifs, undurchsichtig, darauf schmolzen sie unter Ausstofsen eines gelben Dampfs und ammoniakalisch-brenzlichen Geruchs, und hinterliefsen eine Kohle, die nach längerem Rothglühen nur ganz wenig Asche hinterliefs. Beim Erhitzen mit Salpetersäure auf dem Platinblech und Uebergiefsen mit etwas Ammoniak, gaben sie einen Augenblick eine schön hochgelbe Färbung, die aber schnell in's Braune überging; in starker Salpetersäure aber lösten sie sich unter Entwickelung von gelben Dämpfen, beim Abdampfen blieb dann ein weifser Rückstand. Salpetersaures Silberoxyd gab in der wässerigen Lösung keine Spur von Chlormetallen zu erkennen; auch durch Bleizucker und Barytsalze entstand darin keine Fällung. Leider reichte die Quantität durchaus zu keiner Elementaranalyse hin, da aus mehreren Pfunden des Fleisches kaum 0,150 Gr. der Substanz erhalten wurden.

Jedenfalls wäre es wünschenswerth, von neuem nach diesem sonderbaren Körper zu fahnden, den Chevreul im Bouillon der holländischen Compagnie entdeckte, Berzelius und Simon aber nicht wieder auffinden konnten; auch ich begegnete ihm bei meinen vielfältigen Fleischanalysen im Jahre 1838 nicht, obgleich ich ausdrücklich nach ihm suchte. Wöhler hat eine kleine Quantität desselben aus Ochsenfleisch erhalten, und festgestellt, dafs es kein Allantoin ist. Er scheint demnach in den Flüssigkeiten der Muskelsubstanz für gewöhnlich nicht oder nur in so kleiner Menge vorzukommen, dafs er nicht aufgefunden werden kann; immerhin aber bleibt die Nachweisung dieses durch seine Krystallisirbarkeit und sein ganzes chemisches Verhalten wohl charakterisirten Körpers in dem Fleische so ganz einander ferne stehender Thiere (Rind und Krokodil) bemerkenswerth. Noch ist zu erwähnen, dafs neben dem Kreatin eine kleine Menge

eiweifsartiger, an phosphorsaurem Kalk reicher Materie sich beim Behandeln mit Alkohol ausschied.

Der in *Weingeist* von 0,83 *gelöste Theil des Fleischextracts*, gab etwa ein Drittheil seiner Menge an absoluten Alkohol ab, in welcher Lösung dann Sublimat einen starken flockigen Niederschlag erzeugte. Der in absolutem Alkohol nicht lösliche Theil verhielt sich ganz wie die auf dieselbe Art aus anderen Fleischarten erhaltenen Extractivsubstanzen.

Das reine, mit Alkohol von 0,83 erschöpfte, nur in Wasser lösliche Fleischextract, stellte eine klebrige, hellbraune Masse dar, von eigenthümlichem, nicht unangenehmen Geruch und etwas bratenartigem Geschmack. Doch waren in ihm kaum Spuren von *Zomidin* enthalten, indem die Niederschläge mit essigsaurem Baryt und mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd fast wie weifs waren, und auch der gefällte phosphorsaure Baryt bei Digestion mit Ammoniak aufserordentlich wenig thierische Materie an dieses abgab. Dagegen war die zuletzt von Bleiessig fällbare Substanz (von gummiartiger Natur?) in etwas gröfserer Quantität vorhanden; leider verschwand mir das weitere Material bei den Fällungen mit den angegebenen Reagentien und der wiederholten Reinigung mit Schwefelwasserstoff fast unter der Hand, so dafs ich mit der kleinen, noch übrigen Quantität des noch restirenden Extractivstoffs nur so viel ausmitteln konnte, dafs eine gelbliche, gegen fast alle Reagentien sich indifferent verhaltende Materie noch übrig blieb.

Noch ist zu bemerken, dafs in der Asche des Fleisches *Spuren von Thonerde* enthalten zu seyn schienen, die aber leicht durch die Gefäfse und Zufälligkeiten haben hineinkommen können; ich hatte schon 1838 in der Asche der Muskeln von einigen Fischen Thonerdespuren zu finden geglaubt und S. 39 meines Schriftchens angeführt; Bonjean will seitdem im Fleische vom Hasen ebenfalls Thonerde gefunden haben. Doch möchte hier die sichere Nachweisung so aufserordentlich kleiner Quan-

titäten vielleicht noch viel schwieriger seyn, als bei den Pflanzenaschen, über deren wirklichen Gehalt an Thonerde immer noch bedeutende Zweifel herrschen. Vor allem mache ich auf das Trügerische der angegebenen Löthrohrprobe mit Kobaltsolution aufmerksam, da, wie ich mich überzeugte, der phosphorsaure Kalk hier ganz dieselbe Reaction wie Thonerde zeigt. Darüber aber, dafs abgesehen von der Empfindlichkeit und Sicherheit unserer Reagentien auf Alaunerde, sie gerade durch dieselben (Kali) sowie durch unsere Gefäfse u. s. w. so gar leicht in die zu untersuchende Substanz erst hineinkommen kann, noch Worte zu machen, scheint mir durchaus überflüssig.

Einfacher Apparat zum Formen des Phosphors; von *Karl Seubert.*

(Hierzu eine Abbildung.)

Seit die Bereitung des Phosphors ein Fabricationszweig von Belang geworden ist, haben auch seine Darstellung, so wie die verschiedenen Operationen, mittelst derer er in die im Handel üblichste Form gebracht wird, eine entsprechende, der Bereitung im Grofsen angemessenere Umgestaltung erfahren müssen. Eine solche Reform war unter andern auch für das bisher gewöhnliche Verfahren beim Formen des Phosphors in Stangen nothwendig. Diese ältere Methode besteht bekanntlich darin, dafs man geschmolzenen Phosphor in Trichterröhren erkalten läfst, und ihn dann mit Drähten herausstöfst. Abgesehen von der Zerbrechlichkeit jener Glaswaare in den Händen des gewöhnlichen Laboranten, und dem daraus entstehenden, bedeutenden Aufwande, ist diese Methode so wenig fördernd, dafs es Fabriken oft unmöglich wurde, schnell eintretendem Bedarf (der oft

mehrere Centner in einer Woche beträgt) zu genügen, blos weil das Formen der Phosphor-Stangen so zeitraubend ist.

Diesem Uebelstande abzuhelfen, construirte der Schreiber dieser Zeilen, der mehrere Jahre eine Phosphorfabrication im Grofsen leitete, einen Apparat, worin das Formen der Phosphor-Stangen leicht und schnell vor sich geht, und deren sich bereits zwei bedeutende Fabriken seit mehreren Jahren mit dem besten Erfolge bedienen.

In diesem Apparate fliefst geschmolzener Phosphor aus einem kupfernen Behälter in horizontal liegende Glasröhren, deren eine Hälfte in warmem Wasser (über 44°), die andere in kaltem sich befindet. Der erstarrte Phosphor im kälteren Theile der Röhren wird herausgezogen, geschmolzener Phosphor fliefst nach, erstarrt ebenfalls, und so bildet sich eine Phosphorstange von beliebiger Länge.

Die Vorrichtung selbst, Fig. I., besteht in einem kupfernen Kesselchen (a), das eingemauert ist und von unten geheizt wird an dessen rechter Seite ist ein oben offener, wagrechter Canal (b) ebenfalls von Kupfer angelöthet, der mit seinem anderen Ende in eine hölzerne Wasserbütte (c) mündet.

Eine verschiebbare Scheidewand (*ð*) theilt den Canal in zwei Theile, die beiden unten beschriebenen Glasröhren gehen durch zwei Oeffnungen in dieser Wand.

In diesem Kesselchen (a) steht ein anderes Gefäfs von verzinntem Kupfer (e), welches ohngefähr die Gestalt eines Trichters mit horizontaler Röhre hat. Es ist mit einem Metallhahn (f) versehen, dessen horizontaler Durchschnitt in Fig. II. abgebildet ist.

Auf die vordere erweiterte Mündung des Hahns (g g) wird eine Kupferplatte (h) dicht schliefsend aufgeschraubt; sie ist mit zwei Löchern versehen, auf welchen zwei kupferne, etwa 2″ lange Röhren (i i) sitzen; sie dienen zur Aufnahme und Befestigung von zwei fufslangen Glasröhren (k), an welchen man

einen kleinen wulstigen Rand umgebogen hat, der verhindert, dafs sie aus den Kupferröhren (i i) herausgezogen werden können.

Die Wasserbütte (c) dient zur Aufnahme der fertigen Phosphor-Stangen; um deren Gelbwerden zu verhüten, ist die Bütte durch einen Deckel vor dem Licht geschützt.

Soll nun mit diesem Apparat Phosphor in Stangen geformt werden, so schliefst man den Hahn (f), füllt das Gefäfs e mit Wasser und Phosphorstücken und bringt diesen durch Erhitzen des Wasserbades a zum Schmelzen. Der Arbeiter setzt sich vor den freien Raum zwischen die Wasserbütte und das Gemäuer, so dafs er den Canal (b) in Brusthöhe vor sich hat. Durch schnelles Oeffnen und Schliefsen des Hahns, tritt nun eine kleine Menge Phosphor bis vor die Glasröhren in's kalte Wasser (l l) und verschliefst sie. Das so gebildete, aus den Röhren ragende, noch unregelmäfsig geformte Stück Phosphor dient sodann dazu, die dahinter in den Röhren sich bildenden Stangen Phosphors herauszuziehen. Ist einmal dieser Anfang gemacht, so läfst man den Hahn offen und zieht nun abwechselnd den Phosphor bald aus der einen, bald aus der anderen Glasröhre, schneidet ihn mit einer starken Scheere ab und läfst ihn in die Bütte fallen. In einer Viertelstunde verwandelt man auf diese Weise leicht 15 — 20 Pfund Phosphor (den Inhalt des Trichters e) in sehr gleich gefärbte und geformte Phosphorstangen, die man auf gewöhnlichem Wege bald mehr bald minder gelb, von ungleicher Dicke und wenigstens mit dem zehnfachen Zeitaufwand nur durch zwei Arbeiter erhalten kann.

L. v. Babo's Quecksilberventil.

(Hierzu eine Abbildung.)

Die Zündmaschine, deren Zeichnung wir mittheilen, unterscheidet sich von der gewöhnlichen Döbereiner'schen nur durch die Art des Verschlusses, der bei jener durch einen Hahn bewirkt wird, während bei der vorliegenden ein Quecksilberventil das Wasserstoffgas absperrt. Der Vortheil, den diese Vorrichtung vor der gewöhnlichen gewährt, besteht in leichterer Ausführbarkeit und gröfserer Sicherheit der Absperrung, da ein Quecksilberventil jedes Gas vollständig absperrt, während ein Hahn, der Wasserstoffgas abschliefsen soll, mit sehr grofser Sorgfalt gearbeitet seyn mufs und sich später oder früher abnutzt.

Die zu beschreibende Vorrichtung besteht in der Kürze in Folgendem. Die oben in eine Spitze ausgezogene und, wie die Zeichnung andeutet, gebogene Barometerröhre a, die durch den Kork b und eine Lage Siegellack luftdicht in die Glocke g eingepafst ist, taucht mit ihrem unteren, etwas erweiterten Ende in das Quecksilber c. Dieses befindet sich in dem Röhrchen d, das durch den mittelst Siegellack luftdicht eingepafsten und dadurch vor dem Einflufs der Schwefelsäure geschützten Kork e in zwei Theile getheilt ist. Der aufsen angeschmolzene, ebenfalls aus Siegellack bestehende Ring f trägt einen spiralförmig gewundenen Zinkstreifen zur Entwickelung des Wasserstoffs.

Das Röhrchen d mit dem Quecksilber und Zink ruht auf dem Glasstab h, dessen Form sich aus der Zeichnung ergiebt und wird durch die Feder i in solcher Höhe erhalten, dafs das Röhrchen a in das Quecksilber eintaucht. Durch das Leitungsröhrchen k, das, so wie das Röhrchen a, in dem hölzernen Deckel befestigt ist, wird das Schwanken des Glasstabs h nach den Seiten verhütet. Drückt man nun auf den Knopf dieses

letzteren, so tritt das Rohr a aus dem Quecksilber, dieses fliefst aus und das Gas, das während des Verschlusses durch die Flüssigkeitssäule 1 m, der die 13mal kleinere Quecksilbersäule in der Röhre a das Gleichgewicht gehalten hatte, comprimirt ist, strömt durch die Röhre a auf den Platinschwamm n, bis durch den Druck der Feder i das Röhrchen d gehoben und der Verschlufs wieder hergestellt wird.

Mit geringen Abänderungen läfst sich diese Absperrung sehr leicht auch für die Entbindungsflaschen von Gasarten, die sich in der Kälte entwickeln, wie z. B. Kohlensäure oder Schwefelwasserstoffgas, anwenden.

Camphor, ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Bernstein;

von *O. Doepping.*

Bei der Bereitung der Bernsteinsäure aus Bernstein, hatte man schon längst die Beobachtung gemacht, dafs die Ausbeute an Säure in einem gewissen Grade gesteigert werden kann, wenn man bei der Destillation des Bernsteins eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure zusetzt. Die Schwefelsäure zerfällt, wie bekannt ist, beim Erhitzen mit organischen Körpern, in schweflige Säure, die entweicht und in Sauerstoff, der in den meisten Fällen eine Verwendung findet. Der erwähnte Umstand der gröfseren Ausbeute an Bernsteinsäure, durch Destillation des Bernsteins mit Schwefelsäure, brachte mich auf die Vermuthung, dafs dieselbe zum Theil ein Oxydationsproduct der Einwirkung des von der Schwefelsäure sich trennenden Sauerstoffs auf irgend einen Bestandtheil des Bernsteins sey, so wie dieses

in ähnlicher Beziehung der Fall bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Talg- und Oelsäure ist, wobei nach Bromeis' Beobachtung unter anderen Producten auch Bernsteinsäure und Korksäure erzeugt werden. Zu diesem Zweck unterwarf ich eine gewisse Menge Bernstein mit Salpetersäure, von der Stärke, wie sie gewöhnlich im Handel als Scheidewasser vorkommt, der Destillation. Die Operation wurde in einer Retorte vorgenommen, die mit einer, während der Destillation gut abgekühlten Vorlage, doch keineswegs luftdicht, verbunden war. Die Einwirkung der Salpetersäure braucht nur durch gelinde Wärme unterstüzt zu werden; sie geht sehr regelmäfsig und gut von statten, wenn man den Bernstein in ungefähr erbsen- oder bohnengrofsen Stücken zur Destillation verwendet. Der Bernstein wird nach und nach in eine gelbe, zähe, in der Kälte spröde, leicht schmelzbare, die Oberfläche der Salpetersäure bedeckende Masse verwandelt, welche sich anfangs stark aufbläht, bei fortgesetzter Einwirkung der Säure aber verschwindet. Man hat alsdann eine vollkommen klare Flüssigkeit, die, wenn sie bis zur Syrupdicke eingedampft worden ist, von Neuem mit Salpetersäure eingekocht werden mufs. Diese Operation ist mehrmals zu wiederholen, und zweckmäfsig bedient man sich zuletzt einer sehr concentrirten Salpetersäure, da die letzten Antheile der noch in der syrupartigen Flüssigkeit enthaltenen, harzartigen Materie nur sehr schwer oxydirt werden. Man dampft zuletzt die saure Flüssigkeit bei gelindem Feuer zur Consistenz eines starken Syrups ab und überläfst sie der Ruhe. Die dicke, syrupartige Flüssigkeit gesteht nach und nach (bei mir in einigen Wochen) zu einem Haufwerk kleiner Krystalle, die am besten von der Mutterlauge auf die Weise getrennt werden, dafs man die ganze Masse auf einen Glastrichter bringt, dessen obere Mündung des Rohrs mit Asbest leise verstopft ist. Die von den Krystallen abgelaufene Flüssigkeit wird von Neuem mit starker Salpetersäure oxydirt und abgedampft; man erhält, wie zum

erstenmal, eine ganz mit kleinen Krystallen angefüllte Flüssigkeit, die wie auf die vorher angegebene Weise abgeschieden werden. Man erhält noch eine dritte Krystallisation, wenn die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wiederum mit Salpetersäure behandelt und eingedampft wird.

Die gesammten, noch mit organischer Materie verunreinigten, Krystalle werden mit starker Salpetersäure erhitzt, wodurch sie selbst nicht verändert, die Verunreinigungen aber zerstört werden. Man wendet dazu ungefähr ein den Krystallen gleiches Volumen Salpetersäure an. Nach dem Erkalten der sauren Flüssigkeit erhält man die Krystalle weifs, durch Umkrystallisiren rein. Sie stellen weifse Prismen dar, die den Geschmack der Bernsteinsäure besitzen, auf Platinblech erhitzt schmelzen und dann ohne allen Rückstand verdampfen unter Verbreitung sehr zum Husten reizender Dämpfe, leicht löslich in Wasser und Weingeist sind, mit Ammoniak neutralisirt in Gypswasser keine Veränderung bewirken, und sich überhaupt so wie reine Bernsteinsäure verhalten.

Aus sechs Unzen Bernstein erhielt ich auf diesem Wege 1 Loth reine Bernsteinsäure; ein Verhältnifs, welches, so viel ich weifs, noch auf keinem anderen Weg der Bernsteinsäurebereitung aus Bernstein erhalten worden ist. Wenn man nun auch Ursache hat, die Bernsteinsäure als ein Oxydationsproduct eines Bestandtheils des Bernsteins anzusehen, so ist doch hiermit der Beweis noch nicht bis zur Evidenz geliefert; durch eine Reihe anderer Versuche hoffe ich aber diese Frage zur Entscheidung zu bringen. — Im Grofsen ist das oben beschriebene Verfahren zur Darstellung von Bernsteinsäure nicht anwendbar wegen des Verlustes des in der Technik angewendeten Bernsteincolophons, des Preises und der Menge der Salpetersäure, welche dazu erforderlich ist.

Die in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit besitzt während der Destillation eine grünblaue Farbe, wie sie entsteht, wenn

man salpetrige Salpetersäure mit Wasser mischt, nach einiger Zeit verschwindet dieselbe, und erstere unterscheidet sich in ihrem Geruch und Ansehen wenig von einer verdünnten Salpetersäure. Neutralisirt man aber diese Säure mit Aetzkalilauge (kohlensaures Kali würde durch das Aufschäumen leicht einen Verlust verursachen), so erwärmt sich dieselbe stark, und nach dem Verschwinden des sauren Geruchs bemerkt man einen starken und unverkennbaren Geruch nach Camphor. Schüttelt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether und giefst dieselbe in eine passende Flasche, so dafs sich der Aether in dem Halse derselben in eine Schicht ablagern kann, die leicht mit einer Pipette von der unterstehenden Flüssigkeit abzunehmen ist, so erhält man nach dem freiwilligem Verdunsten des Aethers z. B. auf einem Uhrglase, einen krystallinischen Rückstand, den man von der anhängenden Feuchtigkeit durch gelindes Pressen zwischen Druckpapier befreien kann, der nichts weiter ist als ein reiner krystallinischer Camphor, welcher in allen seinen physikalischen Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit dem Camphor von Laurus Camfora L. hat und nicht von diesem unterschieden werden kann. Vernünftig ist es, nicht eine zu grofse Menge Aethers zur Ausziehung des Camphors anzuwenden, da bei dem Verdunsten desselben ein Theil des Camphors mit entweicht.

Notiz über das Nicotin;

von *Melsens;*

Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. IX. p. 465.

Hr. Zeise *) hat so eben einige Untersuchungen über die

---

*) Diese Annal. Bd. XLVII. S. 212.

Bestandtheile des condensirten Tabackrauches veröffentlicht. Schon im Sommer 1841 hatte ich mich mit derselben Frage beschäftigt; so verschieden nun auch der Gesichtspunkt, von welchem ich ausging, von dem des berühmten dänischen Chemikers war, so fällt es mir dennoch schwer zu begreifen, wie ein so wichtiger Bestandtheil, als das Nicotin, seinem Scharfblicke entgehen konnte.

Betrachtungen über die beunruhigenden Symptome, welche man bei Anfängern im Rauchen wahrnimmt, waren es, welche mich auf die Untersuchung der Condensationsproducte des Tabacksrauches geführt hatten. Bekannt ist, dafs alle Thiere einen tiefen Abscheu gegen den Tabacksrauch hegen; ich hatte aufserdem bemerkt, dafs verschiedene Insecten in einer Tabacksatmosphäre augenblicklich ohnmächtig geworden, und ich war geneigt, die Ursache dem Nicotin zuzuschreiben. Beim Rauchen aus (deutschen) Pfeifen sammelt sich in den Wassersäcken eine bräunliche Flüssigkeit, von aufserordentlich scharfem Geruch und empyreumatischem, im höchsten Grade widerlichem Geschmack. Dieser Flüssigkeit ist ein braunes, halbflüssiges Oel beigemengt. Einige Tropfen der wässerigen Flüssigkeit in den Schnabel eines Vogels gebracht, tödten ihn augenblicklich. Indem ich diesen Versuch mit verschiedenen, in Belgien gebräuchlichen Tabackssorten wiederholte, schien es mir, dafs die giftigen Eigenschaften je mit den angewendeten Sorten wechselten, und zwar so, dafs die starken Tabacke unter gleichen Umständen der Verbrennung viel energischere Producte lieferten, als diejenigen, welche man als leichte oder schwache Tabacke bezeichnet.

Hr. Stevens, Tabacksfabricant zu Löwen, hatte die Gefälligkeit, rohe, virginische Tabacksblätter, welche zur Fabrication seiner stärksten Tabacke dienen, zu meiner Verfügung zu stellen. Diese Blätter besafsen ein fettiges Aussehen und eine gelbe

Farbe; sie wurden zur Verbrennung verwendet, ohne vorher irgend eine Bearbeitung erfahren zu haben.

Die grob zerschnittenen Blätter wurden in eine sehr grofse Porcellanpfeife gebracht, welche auf einer Woulf'schen Flasche befestigt war; eine an der unteren Mündung der Pfeife angebrachte Glasröhre leitete die Verbrennungsproducte auf den Boden der Flasche. Von da wurden sie auf den Boden eines Kolbens geleitet, welcher ein wenig Wasser enthielt. Mit diesem stand in ähnlicher Weise ein zweiter in Verbindung, worin Schwefelsäure mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, endlich ein dritter mit Schwefelsäure, welche nur mit ihrem Volume Wasser verdünnt worden war.

Dieses System wurde an einer grofsen, mit Wasser gefüllten Tonne befestigt; das ausströmende Wasser vermittelte einen Luftstrom durch den Apparat. Die ganze Vorrichtung ist ungefähr dieselbe, deren sich Hr. Zeise bei seinen Versuchen bediente.

Ich habe mich nur wenig mit den ölartigen, theerartigen oder sauren Producten beschäftigt, mein Hauptzweck war die Auffindung des Nicotins. Hr. Zeise hat sich vorzugsweise mit den Producten beschäftigt, welche man bei der Destillation in verschlossenen Gefäfsen erhält, sie sind nach seinen Versuchen denjenigen analog, welche bei der unvollkommenen Verbrennung in der Pfeife gebildet werden. Meiner Meinung nach mufs indessen hier ein Unterschied stattfinden und es ist um so weniger daran zu zweifeln, als in dem einen Falle wenigstens, jenem geschickten Chemiker gerade dasjenige entgehen konnte, welches mir das Interessanteste scheint.

Folgendes sind nun die Thatsachen, welche ich im Augenblicke veröffentlichen zu müssen glaube, in der Hoffnung, in Kurzem diese Untersuchung auf eine gründlichere Weise wieder aufnehmen zu können.

Der Rauch, welcher sich in den beiden ersten Flaschen des

Apparates condensirte, setzt daselbst eine braun gefärbte, alkalische Flüssigkeit vom ekelhaftesten Geruche ab; sie brauste mit Säuren auf und entwickelte bei der Einwirkung der Basen Ammoniak. Dieses Wasser ist durch eine beträchtliche Quantität empyreumatischer, öliger und theerartiger Producte von weicher Consistenz, welche sich vollständig in Alkohol lösen, verunreinigt. Die Producte, welche sich in den mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Flaschen ansammeln, sind von dunkler Farbe, beinah schwarz, sie erhärten zu einer harzartigen Masse. Die Säure neutralisirt den Geruch der flüchtigen, ammoniakalischen Producte, auch ist er viel erträglicher, als der der ersteren Flaschen.

Trotz der vier Zwischenflaschen erfüllten sich die Leitungsröhren, welche auf dieselben folgten, noch immer mit theerartigen Producten.

Die wässerige Flüssigkeit der ersten Flasche besitzt in hohem Grade giftige Eigenschaften. Ein halber Efslöffel davon tödtete einen Hund fast augenblicklich.

Bei meiner Rückkehr nach Paris 1842, nahm ich die Untersuchung dieser Flüssigkeit wieder auf, als Hr. Barral *) (Comp. Rend. t. XIV. p. 224), eine Notiz über die Darstellung des Nicotins veröffentlichte, welches er im Zustande der Reinheit erhalten hatte. Hr. Ortigosa **) hatte seinerseits die Analyse einiger Nicotinsalze bekannt gemacht, ohne jedoch die isolirte Basis rein erhalten zu haben.

Bei den folgenden Versuchen stützte ich mich auf die Angaben des Hrn. Barral. Die Condensationsproducte des Tabacks wurden mit einer Säure behandelt und filtrirt, um die theerartigen Antheile davon zu trennen und die klare Flüssigkeit mit Kalkmilch der Destillation unterworfen. Das erhaltene, alkalische Destillat, mit Säure übersättigt und abgedampft, setzte während des Abdampfens

*) Diese Ann. Bd. XLIV. S. 281.

**) Diese Ann. Bd. XLI. S. 114.

eine braune, theerartige Masse ab, welche getrennt ward. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit Kalihydrat behandelt, wodurch eine grofse Menge Ammoniaks und ein ölartiger Körper abgeschieden wurde, welcher auf der Kalilösung schwamm. Dieses Oel wurde alsdann durch Behandlung der ganzen Masse mit Aether gelöst, und der decantirte Aether bei einer niedrigen Temperatur verdampft.

Der Rückstand dieser Verdampfung wurde mit Kalk in eine Retorte gebracht, und zweimal in einem Wasserstoffstrome unter den von Barral angegebenen Vorsichtsmafsregeln destillirt.

Ich erhielt auf diese Weise etwa 30 Gr. einer farblosen Flüssigkeit, welche mit geringen Abweichungen alle chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzt, welche Barral dem Nicotin zuschreibt. Ein Tropfen davon, den ich in den Schlund eines Hundes brachte, tödtete denselben binnen zwei oder drei Minuten.

Die Analyse des auf die angegebene Weise erhaltenen Productes lieferte Zahlen, welche sich denen Barral's näherten. Kohle sowohl als Wasserstoff waren etwas schwächer. Ich unterwarf es einer neuen Reinigung, indem ich es mit einigen Kaliumstücken in der Kälte zusammenbrachte, es bräunte sich stark und ein Theil des Kaliums oxydirte sich. Als ich es nach einiger Zeit erwärmte, sah ich das Kalium schmelzen und vollkommen seinen Metallglanz beibehalten. Ich decantirte nun die braune Flüssigkeit und destillirte sie rasch über freiem Feuer in einen Wasserstoffstrom über Aetzbaryt, indem ich Bedacht nahm, den ersten und letzten Antheil des Destillats gesondert aufzufangen.

Die Analyse des auf obige Weise gereinigten Nicotins gab folgende Zahlen:

0,448 Gr. Nicotin gaben 1,220 Gr. Kohlensäure und 0,357 Wasser.

0,512 Nicotin gaben 76 c. c. feuchten Stickstoffs bei 11° und 0,751 m. Bar.

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel:

$$C_{10}\ H_7\ N,$$

welche verlangt:

			Rechnung	Versuch
10 At. Kohle . . .	750,0	—	74,1	— 74,3
7 „ Wasserstoff .	87,5	—	8,6	— 8,8
1 „ Stickstoff . .	175,0	—	17,3	— 17,3
	1012,5		100,0	100,4.

Sie unterscheidet sich von der von Barral und Ortigosa aufgestellten nur durch Mindergehalt von 1 Aeq. Wasserstoff.

Die von mir aufgestellte Formel scheint mir wahrscheinlicher, als die der gedachten Chemiker. Der von Barral gefundene Wasserstoffgehalt ist schwächer als der berechnete; die unvermeidlichen Fehler bei der Analyse, liegen selten in dieser Richtung.

Meine Formel für das Nicotin weist eine interessante Relation nach zwischen diesem Körper und dem Krystallin (Anilin). Die Formel des Krystallins ist:

$$C_{12}\ H_7\ N;$$

sie unterscheidet sich von der des Nicotins nur dadurch, dafs in diesem Körper 2 Aeq. Kohle weniger enthalten sind, als in dem Krystallin, und diefs scheint mir um so interessanter, als Dr. A. W. Hofmann *) vor Kurzem die Gegenwart des Krystallins in den Destillationsproducten der Steinkohlen bewiesen hat. Es würde interessant seyn, künstlich Nicotin durch Oxydation von Krystallin zu erzeugen. Diese Basis zersetzt sich bei der Einwirkung oxydirender Körper; behandelt man den Rückstand eines derartigen Versuches mit Kali, so ist der Geruch des Krystallins vollständig verschwunden, statt seiner ist ein deutlich erkennbarer Nicotingeruch wahrnehmbar. Man begreift indessen, dafs das Auftreten dieses Geruches nicht hinreicht, um die Verwand-

*) Diese Annal. Bd. XLVII. S. 37.

lung des Krystallins in Nicotin darzuthun, indem der Geruch derartiger Producte sich sehr leicht unter verschiedenen Umständen modificirt. Ich hatte für den Augenblick zu wenig Krystallin zu meiner Disposition.

In ähnlicher Weise, wie sich das Krystallin durch Zersetzung gewisser stickstoffhaltiger Bestandtheile der Steinkohle bildet, erzeugt sich wahrscheinlich auch das Nicotin bei der unvollkommenen Verbrennnng und theilweisen Destillation des Tabacks in einer Pfeife, aus gewissen stickstoffhaltigen Materien oder einer der Anthranilsäure correspondirenden Säure.

Man weifs, dafs die Tabacksblätter eine eigenthümliche Gährung erleiden, während welcher sich das Nicotin aus noch nicht genauer untersuchten Principien bildet *). Ich bin sehr geneigt zu glauben, dafs ein dieser Gährung ähnlicher Vorgang in der Pfeife stattfindet, denn während Barral nur etwa 16 Gr. reinen Nicotins aus 20 Kilogrammen Taback erhielt, gewann ich 30 Gr., obschon ich nur mit 4,5 Kilogr. arbeitete.

Ich glaube, dafs die anologe Bildungsweise des Nicotins und Krystallins dieser Hypothese einigen Grad von Wahrscheinlichkeit verleiht. Ich hoffe indessen, in der Kürze mich mit dieser Frage zu beschäftigen.

Ueber den Buttersäureäther.

Dieser Aether, der einen so angenehmen Aepfelgeruch hat und nicht stinkt wie alter Käse, wie J. F. Simon ihm nachsagte, soll gegenwärtig sehr viel als Aroma bei der Rum-Fabri-

*) Auch die frischen Tabacksblätter enthalten Nicotin. In dem Laboratorium zu Giefsen wurde diese Basis in nicht unbeträchtlicher Menge daraus gewonnen. Die Red.

cation gebraucht werden. Für diese technische Anwendung erhält man ihn, in Alkohol aufgelöst, ganz leicht, wenn man Butter mit einer concentrirten Kalilauge verseift, die Seife in der kleinsten erforderlichen Menge starken Alkohols mit Hülfe von Wärme auflöst, diese Lösung mit einem Gemische von Alkohol und Schwefelsäure versetzt, bis sie stark sauer reagirt und der Destillation unterwirft, so lange als noch das Destillat einen obstartigen Geruch hat.

Durch wiederholte Rectification und Behandlung mit Chlorcalcium läfst sich daraus der reine Aether abscheiden. Nach einer Analyse von Hrn. Bornträger scheint er, so dargestellt, in der That blofs aus dem Aether der Buttersäure zu bestehen. Die Analyse gab:

	gefunden		berechnet nach C_{12} H_{12} O_4
Kohlenstoff	61,57	—	62,35
Wasserstoff	10,91	—	10,25
Sauerstoff	27,52	—	27,40.

Der Capronäther enthält, nach Lerch, fast 67 pC. Kohlenstoff. *W.*

Der Geruch des Castoreums.

Die Carbolsäure, die zuerst von Runge im Steinkohlentheer entdeckt, später als Zersetzungsproduct der Salicylsäure erhalten und Phenylhydrat genannt worden ist, hat im Geruch, besonders in ihrer Wasserlösung, eine so grofse Aehnlichkeit mit frischem Castoreum, dafs sich mit grofser Wahrscheinlichkeit vermuthen läfst, der Geruch des letzteren rühre von einem Gehalt an Carbolsäure her. Das ätherische Oel, das man durch Destillation aus Castoreum abgeschieden hat, ist vermuthlich

nichts Anderes als Carbolsäure gewesen. Schon durch ihre ausgezeichnete Reaction mit Chromsäure, wodurch sie schwarz wird, wäre diefs leicht zu erkennen. Wenn sich diese Vermuthung bestätigt, so könnten Versuche über die Wirkung der Carbolsäure auf den Organismus für die praktische Medicin von Wichtigkeit werden. Vielleicht könnte sie das kostbare Castoreum ersetzen.

W.

Warnung.

Allen, die sich mit der Darstellung des Kaliums beschäftigt haben, sind die heftigen Explosionen bekannt, welche die das Kalium gewöhnlich begleitende schwarze Masse beim Benetzen mit Wasser hervorbringt. Mit welcher Gefahr die nähere Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers verbunden seyn kann, zeigt folgende Beobachtung:

Aus der Kalium-Vorlage wurde das rauchige Gas durch ein 4 Fufs langes und ½ Zoll weites Glasrohr in einen trocknen Kolben geleitet zur Condensation der mit fortgeführten, festen Materie, die sich bekanntlich in Gestalt eines lockeren, grünlichgrauen, an der Luft roth werdenden Pulvers absetzt. Als das Rohr damit fast ganz angefüllt war, wurde es abgenommen und an beiden Enden luftdicht verschlossen. Es blieb zehn Tage lang ungeöffnet liegen; der Inhalt wurde dann in eine *trockene* Porzellanschaale ausgeschüttet. Sogleich fing die Masse an, sich purpurroth zu färben, und wenige Augenblicke nachher explodirte sie von selbst mit furchtbarem Knall und mit Zertrümmerung der Schaale.

W.

Erklärung.

In den Annalen Bd. XLVIII. S. 148 findet sish in einem Artikel unter der Ueberschrift: „Noch ein Wort für Hrn. Reiset“ die folgende Bemerkung:

„Ich habe Hrn. Reiset nur zu fragen, wie es alsdann zu verstehen ist, dafs er bei seiner Anwesenheit bei der Mainzer Naturforscherversammlung (also am 20. Sept. 1842) den daselbst gegenwärtigen Chemikern die Grundlosigkeit seiner Einwürfe noch nicht bekannte, ferner warum er in dem chemischen Laboratorium zu Marburg nach dem 20. Sept. noch immer durch Versuche beweisen wollte, dafs sich beim Schmelzen von stickstofffreien, organischen Verbindungen mit Kalihydrat, bei Luftzutritt, Ammoniak erzeuge?“

Ich bin durch dieselbe um so mehr überrascht worden, als ich nicht zu begreifen vermag, wie Hr. Will sich hat für berechtigt halten können, ohne mein Vorwissen Versuche, welche Hr. Reiset nur zu meiner Belehrung im hiesigen Laboratorium angestellt hat, als Waffe gegen den letzteren zu gebrauchen, und dadurch die Rücksicht auf mein ihm bekanntes, freundschaftliches Verhältnifs zu Hrn. Reiset so völlig aufser Augen zu setzen. Welchen gehässigen Schein dieses Verfahren auf mich in den Augen eines Mannes zu werfen geeignet sey, dem ich für zahlreiche Beweise aufrichtiger Freundschaft für immer verbunden bin, liegt am Tage. Doch glaube ich denselben nicht fürchten zu dürfen, da hoffentlich mein Charakter über den Verdacht einer unedlen Handlungsweise erhaben ist. Nicht also um meinetwillen, sondern nur weil Hr. Reiset in der Form und dem Inhalte des fraglichen Artikels einen Grund erblicken mufs, demselben eine Erwiderung zu versagen, betrachte ich es als eine Pflicht, mich öffentlich in einer Angelegenheit auszusprechen, in welche ich mich ohne mein Zuthun verwickelt sehe.

Hr. Reiset hat weder hier noch in Mainz aus seiner Beobachtung des Salpetergehalts im käuflichen Kalihydrat ein Geheimnifs gemacht, so wenig als *ich* ein Geheimnifs gemacht habe aus seiner Mittheilung darüber an mich, und keineswegs hat es an mir gelegen, wenn man sich in Giefsen eine andere Ansicht gebildet hat.

Hr. Reiset hat niemals, weder vor noch nach dem 20. Sept., in meinem Laboratorium beweisen wollen, dafs sich bei dem Schmelzen von stickstofffreien, organischen Verbindungen mit Kalihydrat bei Luftzutritt Ammoniak erzeuge. Der einzige in dieser Beziehung von ihm angestellte Versuche war nur zu zeigen bestimmt, dafs der Salpetergehalt im Kalihydrat nicht die einzige Ursache des bei seinen Analysen gefundenen Stickstoffüberschusses seyn könne, und dafs über den Ursprung dieses Stickstoffs eine fortgesetzte Untersuchung erforderlich sey. Wenn daher Hr. Reiset 5 Monate lang nach dem 8. August ein Stillschweigen über seine fortgesetzten Versuche behauptete, so wird ihn in diesem Falle gewifs nicht der Vorwurf der in Frankreich zur Mode gewordenen übereilten Publication treffen können — ihn, der seit vier Jahren mit einer wichtigen, auch in Giefsen nicht unbekannten Arbeit beschäftigt ist, deren Publication ihm schon längst eine Anerkennung hätte verschaffen können, welche weit über die Ansprüche hinausgeht, die ich sowohl wie Hr. Will auf unsere Arbeiten in der Wissenschaft zu gründen berechtigt sind.

Marburg den 1. Januar 1844.

R. W. Bunsen.

Nachträgliche Bemerkung zu obiger Erklärung.

Obige Erklärung habe ich auf den ausdrücklichen Wunsch des Hrn. Prof. Bunsen aufgenommen, und ihm mein Bedauern nicht verborgen, ihn in dieser Angelegenheit Partei nehmen zu sehen.

Während meines Aufenthalts in Lille, im October 1842, theilte mir Hr. Pelouze mit, dafs Hr. Reiset eine Fehlerquelle in Beziehung auf seine, in den Ann. de Chim. et de Phys. T. V. p. 476 bekannt gemachten Versuche, in dem constanten Salpetergehalt des von ihm angewendeten, ätzenden Natrons entdeckt habe, und dafs sich mithin die Abweichungen seiner Versuche von denen der Hrn. Will und Varrentrapp hieraus erklären liefsen. Nach meiner Zurückkunft nach Giefsen theilte ich Hrn. Dr. Will diese Bemerkung mit, allein ich wurde zweifelhaft über das Gewicht, welche ihr von Hrn. Reiset selbst beigelegt wurde, da er gegen mehrere Chemiker bei der Naturforscher-Versammlung in Mainz, namentlich gegen Hrn. Dr. Varrentrapp selbst, die Zuverlässigkeit der von letzterem und Dr. Will aufgefundenen Methode der Stickstoffbestimmung fortwährend bestritt und zwar mit den von ihm angestellten und früher bekannt gemachten Versuchen.

Wenn Hrn. Prof. Bunsen die Auffindung des Salpetergehalts in dem von Hrn. Reiset angewendeten Natronkalk bekannt geworden ist, so halte ich diefs für eine reine Zufälligkeit, denn nach einer Erklärung, welche mir Hr. Dr. Varrentrapp zugeschickt hat, die ich aber nicht abdrucken lassen will, um dieser Sache ein Ende zu geben, ist in Mainz hiervon keineswegs die Rede gewesen.

Niemand kann zweifelhaft seyn über die Ansichten, welche sich Hr. Reiset über den Werth seiner eigenen Versuche und namentlich über die von ihm hervorgehobene Quelle der Ammoniakbildung geschaffen hat; dafs sich Ammoniak durch die Einwirkung von Eisen auf schmelzendes Kalihydrat bei Gegenwart von Luft erzeuge, hat mich Hr. Reiset ein Jahr vor allen diesen Streitigkeiten versichert; dieser in meinen Augen, damals wie jetzt, fehlerhafte Versuch taucht in der Erklärung des Hrn. Prof. Bunsen wieder auf. Eine kräftige und gründliche Zu-

rückweisung dieser unrichtigen Ansicht war bei einem so hartnäckigen Festhalten um so mehr an ihrem Platz.

Ich weifs überhaupt nicht, in wiefern Hr. Reiset durch die obige Erklärung gerechtfertigt ist. Die Hrn. Dr. Will und Varrentrapp haben fehlerfreie und Hr. Reiset fehlerhafte Versuche bekannt gemacht, darüber kann wohl kein Zweifel seyn, noch viel weniger aber über den Umstand, dafs Hr. Reiset mit allen Mittheilungen, die er in Mainz und anderwärts machte, keine Art von Geheimnifs verband, dafs es keine Verletzung der Delicatesse seyn konnte, Gebrauch von diesen Beobachtungen und Versuchen zu machen. Hätten sie diesen Zweck nicht gehabt, so wären sie wohl schwerlich von Hrn. Reiset mitgetheilt oder im Laboratorium zu Marburg angestellt worden. Noch viel weniger würde sich Hr. Prof. Bunsen dazu verstanden haben, freiwillig ohne alle Aufforderung von Seiten des Hrn. Dr. Will, ihn in Kenntnifs der Versuche zu setzen, die zu seiner Ueberzeugung in Marburg von Hrn. Reiset angestellt worden sind.

Mit der fünften Auflage meiner Agriculturchemie beschäftigt, hatte ich die Frage, ob Ammoniak, das stickstoffhaltige Nahrungsmittel der Gewächse, erzeugbar aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft, welche durch Hrn. Reiset's Versuche zweifelhaft geworden war, einer Erörterung zu unterwerfen und ich hielt es für im höchsten Grade wichtig, zu entscheiden, ob überhaupt der Stickstoff der Luft die Fähigkeit habe, mit Wasserstoffgas im Entstehungsmoment eine Verbindung einzugehen.

Diefs hauptsächlich war die Veranlassung, dafs Hr. Dr. Will seine und Dr. Varrentrapp's Versuche einer erschöpfenden Experimentalkritik unterwarf und es war natürlich nicht zu vermeiden, die Versuche von Reiset dabei zu berühren, welche damals ihr volles Gewicht noch besafsen, da sie, trotz der persönlichen Zuträgereien, öffentlich nicht zurückgenommen waren. Eine Zurückführung seiner Versuche auf ihren wahren Werth, konnte

durch Privatmittheilungen nicht gehindert werden, und wenn Hr. Reiset sich durch Bekanntmachung der Versuche des Hrn. Dr. Will verletzt sah, so geschah diefs durch eine Vereinigung von Umständen, welche in Giefsen nicht beseitigt werden konnten.

Ich will damit sagen, dafs wenn Hr. Reiset aufrichtig und ehrlich gegen die Herren Will und Varrentrapp hätte handeln wollen, so würde er seinen von ihm entdeckten Fehler offen bekannt haben, alle Nachtheile für ihn wären damit beseitigt gewesen. Vom August bis zum Januar blieben ihm sechs Monate hierzu. Allein hinter dem Rücken der Leute einen Fehler bekennen und im Angesicht des Publicums die Ehre seiner Versuche aufrecht erhalten zu wollen, diefs war weder gerecht gegen die Hrn. Varrentrapp und Will, noch ehrenhaft für Hrn. Reiset. Noch jetzt sieht es ja aus, als wenn Hr. Reiset die Chemiker glauben machen wollte, Dr. Will habe sich gar nicht mit Versuchen über den Ursprung des Ammoniaks beschäftigt, welches man unter gewissen Umständen erhält, auch wenn das Kali- und Natronhydrat nicht salpeterhaltig ist. Diefs war aber der Hauptzweck seiner Arbeit und, wenn man den Angaben des Hrn. Reiset einen Moment in Giefsen glauben schenkte, so gründete sich diefs auf Versuche, die eben so wenig Zutrauen verdienten wie die seinigen. Das in dem hiesigen Laboratorium allein gültige Princip ist: der Wahrheit die Ehre zu geben, ohne alle Rücksicht auf eine persönliche Eitelkeit, welche hierdurch verletzt werden könnte.

Dr. *Justus Liebig.*

Ausgegeben am 4. April 1844.

Seubert

…rts Apparat

…men d. Phosphors

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band L.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Band L.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

Inhaltsanzeige des L. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchungen über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte; von F. Wöhler 1

Ueber die Zusammensetzung des Narcotins und einiger seiner Zersetzungsproducte durch die Einwirkung von Platinchlorid; von Dr. John Blyth 29

Physiologisch-chemische Untersuchungen; von C. Enderlin, Dr. med. (Schlufs.) 53

Ueber den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen; von Herrmann Kopp 74

Ueber die Zersetzungsproducte der phosphorsauren Magnesia; von L. Schaffner 145

Seite

Ueber den Knochenknorpel fossiler und anderer sehr alter Knochen von E. v. Bibra 151

Ueber Lorbeer-Terpentinhydrat; von Dr. John Stenhouse . . . 155

Ueber das ostindische Grasöl; von Dr. John Stenhouse . . . , 157

Blutanalysen; von Dr. med. Herrmann Hoffmann 159

Zweites Heft.

Seite

Ueber die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere; von Justus Liebig 161

Chemische Untersuchung der Rhabarberwurzel; von Dr. J. Schlofsberger und Dr. O. Doepping 295

Untersuchung der Kaffebohnen; von Dr. F. Rochleder 224

Beiträge zur Kenntnifs der Galle und deren Zersetzungsproducte; von J. Theyer und Th. Schlosser.

Ueber die schwefligsauren Salze; von Dr. James Sheridan Muspratt aus Liverpool 259

Arsenfreies Antimon; von Justus Liebig 293

Scheidung des Kobalts vom Nickel; von Justus Liebig 294

Berzelius und die Probabilitätstheorien; von Justus Liebig . . . 295

Drittes Heft.

	Seite
Ueber Mellon und Mellonverbindungen; von Justus Liebig . . .	337
Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien; von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will	363
Analysen der Aschen einiger Hölzer; von H. Böttinger aus Heilbronn a. N.	406
Analyse der Asche der gemeinen Esparsette (Onobrychis sativa Lin.); von Friedrich Buch aus König	412
Analysen der Samen von Pinus Picea, Pinus sylvestris und von Milium sativum; von Th. Poleck	414
Analyse der Asche des Hanfsamens (Cannabis sativa) und Leinsamens (Linum usitatissimum); von A. Leuchtweifs	416
Analyse der Asche der Eicheln (von Quercus Robur L.); von Kleinschmidt	417
Chemische Untersuchung einiger Getraideaschen; von G. W. Bichon aus Cleve	418
Boden- und Aschenanalysen; von Dr. E. Levi	421
Ueber die knallsauren Salze; von J. Berzelius	426
Ueber das Atomgewicht des Eisens; von Berzelius	432
Ueber das Atomgewicht des Zinks; von A. Erdmann	435
Ueber Schwefelcalcium; von H. Rose	439

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

L. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte;

von *F. Wöhler*.

(Auszug aus den Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Bd. II.)

Das Narcotin, bei Gegenwart einer Säure, oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, zerfällt in eine stickstofffreie Säure, in eine organische Base und in Kohlensäure. Dieser Zersetzungsprocefs und seine Producte sollen in dem Folgenden zunächst beschrieben werden.

1. *Opiansäure*. Sie ist bereits vor einigen Jahren gemeinschaftlich von Liebig und mir entdeckt und in diesen Annalen Bd. 44 p. 126 kurz charakterisirt worden. Man erhält sie auf folgende Weise: Man löst reines Narcotin in verdünnter Schwefelsäure auf, so dafs noch ein bedeutender Ueberschufs von Säure bleibt, mischt sehr fein geriebenes, reines Mangansuperoxyd hinzu und erhitzt zum Sieden. Die sogleich eintretende Reaction giebt sich durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und durch eine schwache Entwickelung von Kohlensäuregas zu erkennen. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als man noch Gasentwickelung bemerkt, indem man von Zeit zu Zeit neues Braunsteinpulver hinzumischt, so dafs auch von diesem ein Ueberschufs vorhanden bleibt. Besonders aber hat man darauf zu achten,

dafs ein gewisser Säureüberschufs vorhanden sey. Die Flüssigkeit wird alsdann siedendheifs filtrirt. Sie hat eine rothgelbe Farbe und setzt beim Erkalten die Opiansäure als eine gelbe Masse von feinen Krystallen ab. Man zerrührt sie, filtrirt sie ab, prefst sie auf dem Filtrum möglichst stark zusammen, läfst einige Male kaltes Wasser hindurchlaufen, prefst sie dann stark aus, löst sie nun zur vollständigen Entfärbung in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron auf, erhitzt zum Sieden und versetzt die Lösung allmälig mit einem Ueberschufs von Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich die Opiansäure gewöhnlich vollkommen farblos aus. Nachdem man sie mit Wasser gewaschen und stark geprefst hat, reinigt man sie durch Auflösen in siedendem Wasser. Aus der ersten Mutterlauge erhält man nach dem Concentriren noch eine kleine Menge Säure.

Die Opiansäure krystallisirt in sehr dünnen, feinen schmalen Prismen, die sich gewöhnlich zu voluminösen, concentrisch strahligen Massen vereinigen. Sie ist vollkommen farblos. Sie hat einen nur schwachen, bitterlichen Geschmack und reagirt schwach sauer. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, in heifsem um so viel mehr, dafs eine siedend heifs gesättigte Lösung beim Erkalten ganz erstarrt. Auch in Alkohol und Aether ist sie löslich. Sie schmilzt leicht, ohne Wasser zu verlieren. Sie ist nicht flüchtig, wiewohl sie sich an den Wänden des heifsen Gefäfses so hinaufzieht, dafs sie überdestillirt. An offener Luft erhitzt, raucht sie und verdampft unter Verbreitung eines aromatischen, vanilleähnlichen Geruchs. Der Dampf verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Durch den Einflufs der Wärme erleidet die Opiansäure eine sehr merkwürdige Veränderung, die noch ein näheres Studium erfordert. Die geschmolzene Säure bleibt nach dem Erkalten noch mehrere Stunden lang weich, durchsichtig und fadenziehend, wie Terpentin. Dann fängt sie von der Oberfläche an milchweifs zu werden und zu erhärten, jedoch nur so langsam, dafs man,

ähnlich wie bei der arsenigen Säure, in gröfseren geschmolzenen Massen noch nach Tagen einen durchsichtigen, weichen Kern findet. Unter dem Mikroskop ist in der weifs und hart gewordenen Masse keine deutliche krystallinische Structur zu bemerken. Das Auffallendste hierbei aber ist der Umstand, dafs die Säure nun in Wasser und in Alkohol, ja sogar in verdünnten Alkalien unlöslich geworden ist. Uebergiefst man sie, wenn sie noch klar ist, mit Wasser, so wird sie milchweifs. Damit gekocht, verwandelt sie sich in eine weifse, erdige Masse, von der sich nur sehr wenig auflöst, das sich beim Erkalten in weifsen, amorph aussehenden Flocken wieder ausscheidet. Betrachtet man aber diese Flocken bei etwa 200facher Vergröfserung, so sieht man, dafs sie aus zweierlei krystallinischen Körpern bestehen, aus langen fadenförmigen, oft palmzweigartig vereinigten, und aus kleinen vierseitigen Krystallen. Ganz so verhält sich die geschmolzene Opiansäure zu Alkohol. Selbst in heifsem kaustischem Ammoniak ist sie unlöslich, und von Kalilauge wird sie erst bei längerem Sieden allmälig aufgelöst. Die Analyse hat gezeigt, dafs die geschmolzene unlösliche Säure dieselbe quantitative Zusammensetzung hat, wie die krystallisirte. Auf die Erklärung dieser Isomerie werde ich nachher zurückkommen.

Die Analysen der krystallisirten, bei 120° getrockneten Opiansäure haben folgende Zahlen gegeben (C = 75,12) *):

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	57,47	—	56,83	—	57,32
Wasserstoff	4,99	—	4,80	—	4,64
Sauerstoff	37,54	—	38,37	—	38,14.

Die Analyse III geschah mit 0,781 Grm. einer vollkommen

*) Die meisten der in dieser Abhandlung angeführten Analysen sind von Hrn. Schnedermann angestellt worden, dessen Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit in der Ausführung ich hier öffentlich anzuerkennen mich für verpflichtet halte.

weifsen *geschmolzenen* Säure, indem znletzt ein langsamer Strom von reinem Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr hindurchgeleitet wurde.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das bis 180° erhitzte Silbersalz angewendet. 4 Analysen gaben als Atomgewicht: 2501 — 2511 — 2503 — 2510. Im Mittel war der procentische Gehalt an Silberoxyd = 36,69.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab das Silbersalz:

	gefund.	Aeq.	berechn.
Kohlenstoff	37,85 —	20 —	37,99
Wasserstoff	3,10 —	8 —	2,52
Sauerstoff	22,36 —	9 —	22,78
Silberoxyd	36,69 —	1 —	36,71.

Das Atomgewicht der Opiansäure ist demnach = 2502,23 = $C_{20}\ H_8\ O_9$.

Die krystallisirte Säure enthält 1 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser = $\dot{H} + C_{20}\ H_8\ O_9$, und sie enthält nach dieser Formel in 100 Theilen:

Kohlenstoff	57,84
Wasserstoff	4,29
Sauerstoff	37,87.

Das bei 100° getrocknete Bleisalz, welches 2 At. bei 150° austreibbares Wasser enthält, gab:

	gefund.	Aeq.	berechn.
Kohlenstoff	36,23 —	20 —	36,45
Wasserstoff	3,34 —	10 —	3,03
Sauerstoff	26,81 —	11 —	26,69
Bleioxyd	33,62 —	1 —	33,83.

Wegen des überall vorkommenden Ueberschusses an Wasserstoff in dem Resultate der Analysen war ich anfangs geneigt, 1 Aeq. Wasserstoff mehr in der Opiansäure anzunehmen, wonach sie die Zahl 2514,7 zum Atomgewicht haben würde. Aber abgesehen davon, dafs hiermit die, gerade mit Rücksicht auf diesen Zweifel

mit grofser Sorgfalt gemachten Analysen des Silbersalzes nicht stimmen, so würde mit der Zusammensetzung $= C_{20}\ H_9\ O_9$ die weiter unten zu erwähnende Verwandlung dieser Säure durch Schwefelwasserstoff weniger gut im Einklang seyn.

Eine heifs gesättigte Lösung von Opiansäure in Wasser, löst die kohlensauren Salze von Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd unter Aufbrausen auf und bildet mit diesen Basen in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze.

Das *Barytsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in strahlig vereinigten Prismen. Es verwittert in der Wärme und verliert 6 Proc. oder 2 At. Wasser.

Das *Bleisalz* bildet sehr glänzende, durchsichtige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, wie es scheint von der Form des Sphens. Es enthält 5,45 Proc. oder 2 At. Wasser, die es bei 130° zu verlieren anfängt. Bei ungefähr 150° schmilzt es, bei 180° fängt es an zu riechen. Bei einer gewissen Temperatur der Auflösung krystallisirt es wasserfrei in feinen, bündelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen. Es ist auch in Alkohol löslich.

Das *Silbersalz* krystallisirt in kurzen, durchscheinenden Prismen und zeigt stets, in Masse gesehen, einen Stich in's Gelbe, der übrigens erst durch das Licht zu entstehen scheint. Weiter verändert es sich nicht am Licht. Es enthält Wasser, das schon unter oder bei 100° weggeht, wobei das Salz undurchsichtig wird. Bei 200° schmilzt es und bildet, indem es sich zersetzt, ein sehr schön dunkelgrünes, metallisch glänzendes Liquidum, welches später eine dunkelrothe Metallfarbe annimmt und zuletzt blankes Silber hinterläfst. Wahrscheinlich beruhen diese Farben auf der Bildung eines Oxydulsalzes.

2. *Opianäther* oder *opiansaures Aethyloxyd.* Dieser Körper konnte nicht erhalten werden durch Sättigung einer Auflösung von Opiansäure in Alkohol mit Salzsäuregas. Es schied sich dabei nichts ab, und beim Verdunsten blieb unveränderte

Opiansäure zurück. Er entsteht aber ganz leicht, wenn man eine warme Alkohol-Lösung von Opiansäure mit schwefligsaurem Gas sättigt. Nachdem man die Flüssigkeit durch Verdunsten etwas concentrirt hat, krystallisirt der Opianäther beim Erkalten heraus.

Er krystallisirt in feinen weifsen, bündel- und kugelförmig vereinigten Prismen. Er ist geruchlos und schmeckt nur schwach bitterlich, wahrscheinlich in Folge von Zersetzung. In Wasser ist er unlöslich. Damit erhitzt, schmilzt er nahe bei 100° zu einem klaren, untersinkenden Oel. Beim Erkalten erstarrt er sogleich, unter auffallend starker Zusammenziehung, zu weifsen, wawelittähnlichen, strahligen Massen. War er über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt er eine Zeit lang weich und amorph, und erstarrt erst später. Er verträgt aber eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung. Zwischen zwei Schaalen läfst er sich sublimiren. Beim Schmelzen verliert er nichts an Gewicht.

Mit Wasser gekocht, zersetzt er sich, er löst sich allmälig auf und aus der Auflösung krystallisirt Opiansäure. Mit einer concentrirten Kalilauge destillirt, giebt er Alkohol. Die Analysen gaben folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		Aeq.		berechn.
Kohlenstoff	60,23	—	60,77	—	24	—	60,80
Wasserstoff	5,70	—	5,84	—	13	—	5,47
Sauerstoff	34,07	—	33,39	—	10	—	33,71.

Er ist also opiansaures Aethyloxyd $= C_4 H_5 O + C_{20} H_8 O_9$.

3. *Opiammon.* Mit diesem Namen will ich einen Körper bezeichnen, der durch die Metamorphose des opiansauren Ammoniaks erzeugt wird. Dieses Salz erhielt ich ein Mal in grofsen tafelförmigen Krystallen, als eine gesättigte Auflösung von Opiansäure in Ammoniak mit Alkohol vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Die Opiansäure zerfliefst augenblicklich in kaustischem Ammoniak, und Ammoniakgas wird davon

unter Erhitzung absorbirt. Verdunstet man die Lösung bei selbst nur gelinder Wärme, so erhält man kein krystallisirtes Salz, sondern eine durchsichtige amorphe Masse, die beim Uebergiefsen mit Wasser milchweifs wird und sich, unter Abscheidung eines weifsen Körpers, nur partiell wieder auflöst. Dieser Körper ist Opiammon. Man bewirkt die Verwandlung vollständig, wenn man die eingetrocknete Masse unter sorgfältigem Umrühren in einer Porzellanschale so lange nur wenig über 100° erhitzt, als sie noch nach Ammoniak riecht. Sie wird zuletzt blafs citronengelb und ist nun nicht mehr in Wasser löslich. Um die letzten Spuren von etwa unzersetzt gebliebenem Salz zu entfernen, kocht man sie mit Wasser aus und filtrirt sie ab. Sie ist das Opiammon.

Das Opiammon ist ein blafs gelbliches Pulver, in vollkommen reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos. Bei 200facher Vergröfserung sieht man, dafs es aus durchscheinenden krystallinischen Klumpen besteht. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Bei langem Sieden damit löst sich eine geringe Menge auf, offenbar in Folge einer Zersetzung. Erhitzt man aber das Opiammon mit Wasser bis zu 150° in einem zugeschmolzenen Rohr, so löst es sich vollständig zu einer klaren, blafsgelben Flüssigkeit auf, die beim Erkalten eine Krystallisation von Opiansäure absetzt und opiansaures Ammoniak aufgelöst enthält. In siedendem Alkohol löst sich das Opiammon in ziemlich grofser Menge, jedoch nur sehr langsam auf, und erst beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich wieder krystallinisch ab, aber gemengt mit Opiansäure. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und zieht sich an den Wänden des Gefäfses hinauf, ohne sich zu sublimiren. An der Luft stärker erhitzt, riecht es wie schmelzende Opiansäure und entwickelt einen gelben Dampf. Von verdünnten, heifsen Säuren wird es nicht verändert. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe aufgelöst. Durch Zumischung von Wasser wird diese Lösung milchig. Erwärmt man

dann, so klärt sie sich wieder und beim Erkalten krystallisirt dann Opiansäure heraus, während zugleich ein Ammoniaksalz gebildet ist. Auf sein Verhalten zu Alkalien komme ich weiter unten zurück.

Die Entstehungsweise und Eigenschaften dieses Körpers liefsen im Voraus mit Wahrscheinlichkeit seine Zusammensetzung vermuthen. Er konnte nur dadurch entstanden seyn, dafs sich von der Zusammensetzung des opiansauren Ammoniaks ein Theil des Ammoniaks mit einem Theile der Elemente des Wassers als solches getrennt hat. Die folgenden Analysen, so wie das Verhalten zu Wasser bei 150° sind mit keinem anderen Verhältnifs in Einklang zu bringen, als dafs von der Zusammensetzung von 2 At. opiansaurem Ammoniumoxyd = $2\,(\dot{N}H_4 + C_{20}\,H_8\,O_9)$ die Elemente von 4 At. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak ausgetreten sind, demzufolge das Opiammon die empirische Formel $C_{20}\,H_{17}\,N\,O_{16}$ haben würde:

	gefunden I.		II.		Aeq.		berechn.
Kohlenstoff	59,92	—	59,80	—	20	—	60,168
Wasserstoff	4,94	—	4,82	—	17	—	4,248
Stickstoff	3,74	—	3,76	—	1	—	3,545
Sauerstoff	31,40	—	31,62	—	16	—	32,039.

Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt freilich schlecht. Wahrscheinlich hat diefs in der hygroskopischen Eigenschaft des Opiammons und unvollständigen Austrocknung seinen Grund, zum Theil vielleicht auch darin, dafs die angewandte Substanz, wie die gelbliche Farbe anzudeuten scheint, nicht vollkommen frei war von einer Einmengung des folgenden Körpers.

Wiewohl das Opiammon die Eigenschaften der Körper hat, die man als Amid-Verbindungen betrachtet, so halte ich es doch nicht für wahrscheinlich, dafs seine Zusammensetzung durch $NH_2 + C_{20}\,H_{15}\,O_{16}$ ausgedrückt werden kann, wie ich nachher noch näher angeben will.

4. *Xanthopénsäure.* Mit diesem Namen will ich eine stickstoffhaltige Säure bezeichnen, die durch Einwirkung der Alkalien auf das Opiammon entsteht und durch die gelbe Farbe ihrer Salze charakterisirt ist.

Uebergiefst man Opiammon mit kaustischem Kali, so findet im ersten Augenblick keine Einwirkung statt, es entwickelt sich kein Ammoniak. Aber sehr bald fängt es an sich mit einer schönen, urangelben Farbe aufzulösen und zugleich tritt eine starke Ammoniak-Entwickelung ein. Eben so verhält sich kohlensaures Alkali. Kocht man die Lösung so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so ändert sich ihre Farbe nicht. Sie enthält nun opiansaures und xanthopénsaures Alkali. Vermischt man sie noch warm mit Salzsäure, so wird sie milchig gefällt und es scheidet sich die Xanthopénsäure in schön gelben Flocken ab. Aus der noch warm davon abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Opiansäure. Aber diese Trennung ist mir nur unvollständig gelungen, da auch die Xanthopénsäure in Wasser, besonders in der Wärme löslich ist. Es bleibt stets davon so viel aufgelöst, dafs sie mit der nachher krystallisirenden Opiansäure wie verbunden bleibt und die Eigenschaften dieser letzteren so sehr verändert, dafs ich sie anfangs für einen dritten neuen Körper zu halten geneigt war. Sie krystallisirt jetzt nicht in den feinen Prismen, sondern, wozu sie überhaupt grofse Neigung hat, wenn sie fremde Stoffe einschliefst, in kleinen rundlichen, warzenförmigen Krystallgruppen von einer sehr schönen, urangelben Farbe. Selbst beim wiederholten Umkrystallisiren änderte sie diese Beschaffenheit nicht. Sie enthält dabei so wenig Xanthopénsäure, dafs sie auf die Zusammensetzung des Blei- und Silbersalzes kaum einen Einflufs hat. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron ist sie leicht farblos zu erhalten.

Die Xanthopénsäure habe ich aus Mangel an Material nur unvollständig untersucht. Durch eine Säure gefällt, bildet sie

schön gelbe Flocken und nach dem Trocknen ein citrongelbes Pulver, das unter starker Vergröfserung krystallinisch erscheint. Sie ist schmelzbar. Von den Alkalien wird sie mit schön gelber Farbe aufgelöst. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt sie Ammoniak.

Dafs sie Stickstoff in ihrer Zusammensetzung enthält, ging aufserdem aus folgendem Versuch hervor: Es wurden 3,39 Grm. Opiammon mit überschüssiger concentrirter Kalilauge gekocht, in einem Apparat, der eine vollständige Condensation des gebildeten Ammoniaks in Salzsäure gestattete. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis keine Spur von Ammoniak mehr kam. Die erhaltene Salmiaklösung, mit Platinchlorid behandelt, gab 1,451 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,72 pC. Stickstoff. Diefs ist sehr nahe $^{3}/_{4}$ vom Stickstoffgehalt des Opiammons. Hieraus geht also hervor, dafs dieses bei der Einwirkung der Alkalien $^{3}/_{4}$ seines Sticksoffs als Ammoniak verliert und sich dabei in Opiansäure und Xanthopénsäure verwandelt, welche letztere demnach $^{1}/_{4}$ des Stickstoffs vom zersetzten Opiammon enthalten mufs.

5. *Opianschweflige Säure.* Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Letztere wird von der heifsen Wasserlösung der schwefligen Säure in grofser Menge aufgenommen, ohne beim Erkalten herauszukrystallisiren. Diefs geschieht nur, wenn man zu viel genommen oder nicht lange genug erwärmt hat. Die Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen, bitterlichen Geschmack und hinterläfst noch lange Zeit einen eignen süfslichen Nachgeschmack. Die kohlensauren Salze von Bleioxyd und Barytérde lösen sich in der Flüssigkeit auf und bilden damit wohl-krystallisirende Salze.

Wird die Auflösung der Opiansäure in der schwefligen Säure bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung als eine fein krystallinische Masse zurück, gewöhnlich etwas feucht von anhängender Schwefelsäure, die nur zufällig ist, denn in der frisch bereiteten Lösung findet man sie nicht.

Sie ist ganz geruchlos. Uebergiefst man sie aber mit Wasser, so wird sie milchweifs und nimmt einen starken Geruch nach schwefliger Säure an. Die sich abscheidende, weifse Substanz ist Opiansäure. Im krystallisirtem Zustande zerlegt sich also die Verbindung mit dem Wasser in Opiansäure und schweflige Säure. Indessen geschieht diefs nur partiell und stets findet man in der Auflösung noch viel unzersetzte Säure.

Die mit dem Blei- und dem Barytsalz angestellten Analysen haben gezeigt, dafs die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $\dot{H} + C_{20}\ H_8\ O_7\ \ddot{S}_2$ ausgedrückt werden kann. Die Salze mufsten hierzu im lufttrocknen Zustande mit ihrem Krystallwasser angewendet werden, weil sie schon in gelinder Wärme einen Theil ihres Wassers verlieren, und andrerseits die letzten Antheile erst bei einer Temperatur weggehen, wobei die Säure selbst sich zu zersetzen anfängt. Da die Säure in diesen Salzen merkwürdigerweise durch Salpetersäure gar nicht, und durch Chlor nur langsam und unvollständig zerstört wird, so geschah die Bestimmung des Schwefelgehaltes durch Glühen des Salzes mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Glasrohr.

Für das Bleisalz wurde durch sieben einzelne Bestimmungen folgende Zusammensetzung gefunden:

	gefund.		Aeq.		berechn.
Kohlenstoff	29,23	—	20	—	29,17
Wasserstoff	3,00	—	12	—	2,92
Sauerstoff	33,00	—	17	—	33,02
Schwefel	8,10	—	2	—	7,81
Bleioxyd	26,67	—	1	—	27,08.

Die Berechnung entspricht der Formel $\dot{P}b + C_{20}\ H_8\ O_7\ \ddot{S}_2 + 6\ \dot{H}$ Die 6 Atome Wasser, die bei 170° weggehen, betragen nach der Rechnung 13,10 pCt. Der Versuch gab 13,68.

Das Barytsalz ist = $\dot{B}a + C_{20}\ H_8\ O_7\ \ddot{S}_2 + 3\ \dot{H}$. Nach

der Rechnung enthält es 21,87 pC. Baryt 9,19 pC. Schwefel und 7,71 pC. Krystallwasser.

Auf die Betrachtung der eigentlichen Zusammensetzungsweise und Entstehung der opianschwefligen Säure werde ich nachher zurückkommen. Hier will ich nur die Frage berühren, ob sie $\dot{H} + C_{20} H_6 O_7 \ddot{S}_2$ ist, oder $\dot{H} + C_{20} H_6 O_6 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}$, ob sie also 2 At. schweflige Säure oder 1 At. Unterschwefelsäure enthält. Schon ihr Verhalten spricht entschieden dafür, dafs sie schweflige Säure enthält. Besonders gehört dahin ihre Zersetzungsweise durch Wasser; ferner ihr Verhalten zu seleniger Säure. Für sich wird diese zwar nicht dadurch verändert, mischt man aber Salzsäure hinzu und erwärmt, so beginnt die Reduction von Selen. Vermischt man die Säure mit Goldchlorid, so scheiden sich nach einiger Zeit Opiansäure und Gold ab, letzteres in kleinen drei- und sechsseitigen Tafeln.

Das *Bleisalz* krystallisirt in farblosen, ausgezeichnet glänzenden, vierseitigen Prismen mit zwei sehr breiten Seitenflächen und zweiflächiger Zuspitzung, so dafs die Krystalle gewöhnlich sechsseitige Tafeln bilden. Es ist luftbeständig. Beim Erhitzen bis zu 100° wird es milchweifs, worauf es am Lichte gelb wird. Bei 130° hatte es 6,5 pC. = 3 At., also die Hälfte von seinem Wasser verloren. Erst bei 170° verlor es seinen ganzen Wassergehalt, wurde dabei gelb und fing an zu riechen. Weiter erhitzt, schmilzt es und entwickelt viel schweflige Säure.

Das *Barytsalz* krystallisirt leicht in farblosen, glänzenden, rhomboedrischen Tafeln. In Wasser löst es sich nur langsam auf. Beim Erwärmen bis zu 140° verliert es seinen ganzen Wassergehalt, wird milchweifs und fängt dann an sich zu zersetzen.

6. *Sulfopiansäure*, eine organische Schwefelverbindung, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Opiansäure. Leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in eine siedende Lösung von Opiansäure, so findet keine sichtbare Ein-

wirkung statt; sobald man aber die Temperatur bis auf 70° sinken läfst, entsteht eine allmälig zunehmende Trübung, die wie präcipitirter Schwefel aussieht. Der Körper, der sich dabei abscheidet, ist die neue Verbindung. Erst nach tagelangem Einleiten des Gases hört seine Bildung auf. In der Flüssigkeit findet man dann kein anderes Product. Die Sulfopiansäure scheidet sich als ein gelbliches Pulver ab. Erhitzt man nun die Flüssigkeit bis zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag bis zu einem blafsgelben, klaren Oel zusammen, das zu Boden sinkt und beim Erkalten erstarrt.

In diesem Zustande bildet die Sulfopiansäure eine amorphe, durchsichtige Masse von schwefelgelber Farbe. Noch unter 100° erweicht sie, bei 100° ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich, stöfst einen starken, schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben Krystallnadeln condensirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Sie verbrennt mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe leicht löslich. Selbst beim freiwilligen Verdunsten blieb sie, sobald sie geschmolzen war, als ganz amorphe, durchsichtige Masse zurück. War aber bei ihrer Bildung aus Opiansäure die Temperatur so getroffen, dafs die Säure nicht schmelzen konnte, so krystallisirt sie aus Alkohol in feinen, durchsichtigen Prismen von blafs gelblicher Farbe. Sie erleidet also bei ihrem Schmelzpunkt eine ähnliche Veränderung, wie die Opiansäure.

Von den Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder als gelbe Emulsion gefällt, uud zwar ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Nach einiger Zeit jedoch enthalten diese Lösungen gebildetes Schwefelalkali.

Die Analyse der Sulfopiansäure geschah mit Zusatz von stark erhitztem Bleisuperoxyd zur Bindung der schwefligen Säure. Vorne im Verbrennungsrohr lag blofs Superoxyd. Bei der Analyse I. wurde statt dessen frisch ausgeglühtes Manganoxyd-Oxydul

angewendet, welches, wie ein besonderer Versuch gezeigt hatte, die schweflige Säure in der Glühhitze absorbirt. Aufserdem wurde zuletzt Sauerstoffgas durch das Rohr geleitet. Die Analyse II. zeigte übrigens, dafs selbst bei Anwendung von blofsem Kupferoxyd, aber in grofsem Ueberschufs genommen, keine schweflige Säure frei wurde. Bleisuperoxyd, vorne in das Chlorcalciumrohr gelegt, blieb unverändert und enthielt nachher keine Spur von schwefelsaurem Blei.

Da der Schwefelgehalt in dieser Säure weder durch Chlor noch Salpetersäure vollständig zu oxydiren war, so geschah seine Bestimmung wie bei der opianschwefligen Säure. Die Analysen gaben folgende Zusammensetzung:

	gefunden				
	I.	II.	III.	Aeq.	berechn.
Kohlenstoff	52,52 —	52,51 —	53,15 —	20 —	53,33
Wasserstoff	4,10 —	4,24 —	4,19 —	9 —	3,95
Sauerstoff			28,30 —	8 —	28,44
Schwefel			14,32 —	2 —	14,28.

Die Sulfopiansäure kann also zunächst als wasserhaltige Opiansäure betrachtet werden, worin zwei Sauerstoffatome durch zwei Schwefelatome vertreten sind $= \dot{H} + C_{20}\ H_8\ O_7\ S_2$ und ihre Bildung ist ganz einfach. Wollte man in der Opiansäure 1 Aeq. Wasserstoff mehr annehmen, so müfste auch in dieser Schwefelverbindung 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalten seyn. Diefs würde 4,4 pC. Wasserstoff voraussetzen, während alle Analysen weniger gegeben haben.

Es ist mir nicht gelungen, das Atomgewicht dieser Säure durch die Analyse eines Salzes zu controliren, wenigstens gelang es mir nicht, das Blei- und das Silbersalz unverändert und von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Der Silbergehalt variirte zwischen 28 und 37 pC. Ist das Silbersalz analog der wasserhaltigen Säure nach der obigen Formel zusammengesetzt, so mufs es 32,5 pC. Silber geben.

Vermischt man eine Lösung von Sulfopiansäure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein bräunlich gelber Niederschlag, der sich nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit in schwarzbraunes Schwefelsilber verwandelt. Rasch abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, ist er schon auf Papier schmelzbar ohne Gewichtsveränderung. Beim Verbrennen hinterläfst er schwarzes Schwefelsilber.

Mit essigsaurem Bleioxyd giebt die Lösung der Sulfopiansäure in Ammoniak einen voluminösen, braungelben Niederschlag, der nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit braunschwarz wird. Bei der Siedhitze wird er sogleich in schwarzes Schwefelblei verwandelt.

Man erhält dieselben Niederschläge, wenn man die Sulfopiansäure im Sieden in Einfach-Schwefelammonium auflöst, den Ueberschufs der Base völlig verflüchtigt und dann die Metallsalze zusetzt. Dieses Verhalten zeigt ebenfalls, dafs die Sulfopiansäure nicht etwa ein Sulfid ist und sich nicht mit Schwefelbasen, sondern mit Oxyden verbindet.

Bei Anwendung gröfserer Quantitäten, als mir zu Gebote standen, wird es wahrscheinlich gelingen, Salze von dieser Säure in unverändertem Zustand zu erhalten. Auch mufs ich bemerken, dafs ich in dieser Hinsicht keine Versuche mit der *krystallisirten* Sulfopiansäure gemacht habe. Ihre Krystallisirbarkeit beobachtete ich erst, als ich sie fast ganz verbraucht hatte. Aber das nähere Studium dieses Körpers und seiner Zersetzungsproducte wird ohne Zweifel zur Entdeckung noch anderer merkwürdiger Verhältnisse führen. Besonders beachtenswerth und charakteristisch ist die Substanz, die sich in Gestalt eines gelben Dampfes bei der Zersetzung der Sulfopiansäure verflüchtigt und deren Bildung auf einem sehr einfachen Vorgang zu beruhen scheint.

Die Existenz und Zusammensetzung dieser aus der Opiansäure entspringenden Körper scheinen über die wahre Natur

dieser Säure Aufschlufs zu geben. Durch den Einflufs der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs werden offenbar aus ihrer Zusammensetzung die Elemente von 2 At. Wasser ausgeschieden, an deren Stelle äquivalente Mengen von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff eintreten. Es scheint mir am einfachsten anzunehmen, dafs, aufser dem durch Basen vertretbaren Wasseratom, auch diese beiden Atome Wasser als solches in der Opiansäure enthalten sind, in einer Verbindungsweise, in der sie nicht durch Basen ausgeschieden werden können, so wenig wie der in der Benzoëschwefelsäure enthaltene organische Körper sich bei ihrer Vereinigung mit Basen von der Schwefelsäure trennt. Es scheint mir die Opiansäure eine copulirte oder gepaarte Säure zu seyn, welche als Paarling 2 At. Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können. Auch das Opiammon mufs dann als in diese Reihe gehörend betrachtet werden, nämlich als eine gepaarte Verbindung von 2 At. Opiansäure, 2 $(C_{20}\ H_6\ O_7)$ mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Wasser, d. h. als eine Verbindung von 1 At. wassergepaarter und 1 At. ammoniakgepaarter Opiansäure. Die folgenden Formeln geben ein Bild von dieser Vorstellungsweise. Das herausgestellte Wasseratom ist das durch Basen vertretbare Wasser.

Opiansäure $= \dot{H} + (C_{20}\ H_6\ O_7 + \dot{H}_2)$.
Opianschweflige Säure $= \dot{H} + (C_{20}\ H_6\ O_7 + \ddot{S}_2)$.
Sulfopiansäure $= \dot{H} + (C_{20}\ H_6\ O_7 + \dot{H}_2)$.
Opiammon $= (C_{20}\ H_6\ O_7 + \dot{H}_2) + (C_{20}\ H_6\ O_7 + NH_3)$.

Ist diese Ansicht richtig, so wird es in hohem Grade wahrlich, dafs auch das Narcotin selbst in diese Reihe gehöre und ein dem Opiammon analog zusammengesetzter Körper sey, in welchem in dem eben angegebenen Sinn Opiansäure präexistirend angenommen werden kann. Für diese Vermuthung spricht auch in hohem Grade der Umstand, dafs das Narcotin bei seiner

Zersetzung in der Wärme einen ganz ähnlichen Geruch verbreitet, wie das Opiammon und die Opiansäure und alle ihre Verbindungen.

Die geschmolzene und dadurch unlöslich gewordene Opiansäure ist wahrscheinlich ein ganz neuer, mit der krystallisirten Opiansäure isomerischer Körper, dadurch entstanden, dafs sich die Opiansäure unter dem Einflufs der Wärme die Elemente der zwei gepaarten Wasseratome assimilirt hat. Die zweierlei Krystalle, die man darin bei starker Vergröfserung sehr bestimmt unterscheiden kann, scheinen zu zeigen, dafs er ein Gemenge von zweierlei Körpern ist, die, wie diese Analyse beweist, zusammengenommen die Zusammensetzung der krystallisirten Opiansäure haben.

7. *Hemipinsäure.* Sie ist ein Oxydationsproduct der Opiansäure. Ihre Darstellung gelingt nicht ganz leicht, weil diese Säure, unter denselben Umständen unter denen sie sich bildet, selbst leicht wieder zerstört wird. Am besten erhielt ich sie auf folgende Weise: Opiansäure und Bleisuperoxyd werden mit Wasser zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugemischt, bis eine Entwickelung von Kohlensäure einzutreten anfängt. Dann läfst man die Flüssigkeit etwas abkühlen und tropft noch so viel Schwefelsäure hinzu, dafs alles aufgelöste Blei gefällt wird, worauf man filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Oft schiefst dann noch unveränderte Opiansäure an, die man abscheidet, während die leichter lösliche Hemipinsäure aufgelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren aus einer siedend gesättigten Lösung ist sie leicht rein zu erhalten.

Die Hemipinsäure krystallisirt sehr regelmäfsig in farblosen, geschoben vierseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, die Lösung reagirt stark sauer. In Alkohol ist sie leichter löslich. Noch unter 100° verlieren die Krystalle 13,73 pC. oder 2 At. Wasser. Die verwitterte

Säure schmilzt bei 180° *) und erstarrt beim Erkalten sehr krystallinisch. Zwischen zwei Schaalen ist sie, wie Benzoësäure, in glänzenden Blättern sublimirbar. Sie verbrennt mit leuchtender Flamme. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, scheint sie ganz in Kohlensäure und Wasser zersetzt zu werden. Ihr Ammoniaksalz ist krystallisirbar und luftbeständig. Ihr Blei- und Silbersalz sind weifse, in Wasser unlösliche Niederschläge. Der Blei-Niederschlag löst sich in essigsaurem Bleioxyd auf und scheidet sich später in durchsichtigen Krystallwarzen ab.

Die verwitterte Säure hat folgende Zusammensetzung:

	gefunden		Aeq.		berechnet
Kohlenstoff	52,94	—	10	—	53,14
Wasserstoff	4,65	—	5	—	4,41
Sauerstoff	42,41	—	6	—	42,45.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes ist:

	gefunden		Aeq.		berechnet
Silberoxyd	52,88	—	1	—	52,73
Kohlenstoff	27,19	—	10	—	27,28
Wasserstoff	1,83	—	4	—	1,81
Sauerstoff	18,10	—	5	—	18,18.

Die Hemipinsäure ist also $= C_{10}\ H_4\ O_5 = 1301,11$. Die verwitterte Säure enthält 1 Atom durch Basen vertretbares Wasser $= \dot{H} + C_{10}\ H_4\ O_5$.

Aus 1 At. Opiansäure entstehen also ganz einfach, durch den Zutritt von 1 At. Sauerstoff, 2 At. Hemipinsäure. Sie enthält als Radical die Hälfte vom Opiansäure-Radical. Diefs soll durch ihren Namen angedeutet werden.

Ich erhielt diese Säure auch unmittelbar aus Narcotin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, und selbst aus Narcotin mit Braunstein und Salzsäure. In beiden Fällen erhitzt sich die Masse freiwillig und es tritt eine starke Kohlensäure-Entwickelung ein,

---

*) Die Opiansäure schmilzt bei 140°.

ohne dafs in dem letzteren Falle eine Spur von freiem Chlor zu bemerken ist. Allein beide Bereitungsweisen sind unsicher.

8. *Cotarnin.* So will ich, durch Versetzung des Wortes Narcotin, eine neue organische Salzbase nennen, die mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird. Sie enthält den Stickstoff des Narcotins. Sie ist in der rothgelben Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat. Man fällt sie daraus in Gestalt von Doppelsalzen durch Quecksilber- oder durch Platinchlorid, wäscht den Niederschlag einige Mal mit kaltem Wasser aus und reinigt ihn durch Auflösen und Umkrystallisiren in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser. Aus dem Platinsalz wurde das Cotarnin dadurch abgeschieden, dafs das fein zerriebene Salz mit Wasser zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet wurde. Die von dem Schwefelplatin abfiltrirte, gelbe Lösung von salzsaurem Cotarnin wurde mit Barythydrat versetzt, zur Trockne verdunstet und aus dem Gemenge von kohlensaurem Baryt, Chlorbarium und Cotarnin das letztere durch Alkohol ausgezogen.

Ich erhielt das Cotarnin in Gestalt einer grofsstrahligen, tief gelben Masse. Es ist sowohl in Alkohol als in Wasser leicht löslich mit einer intensiv gelben Farbe. Es schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich, unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Sein salzsaures Salz scheint nicht zu krystalliren. Es wird sowohl durch Gerbsäure als durch Quecksilber- und Platinchlorid gefällt.

Das *Quecksilberdoppelsalz* scheidet sich als ein dicker, blafsgelber Niederschlag ab, der sehr bald durchaus krystallinisch wird. Mit warmen, etwas verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erkalten aber setzt sich das Doppelsalz als eine voluminöse Masse von feinen, blafsgelben Prismen ab. Uebrigens scheint es bei wiederholtem Umkrystallisiren eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden.

Das *Platindoppelsalz,* kalt gefällt, bildet einen citrongelben, dem Platinsalmiak sehr ähnlichen, krystallinischen Niederschlag. Aus den heifs vermischten Lösungen setzt es sich erst beim Erkalten in kleinen, runden, dnrchsichtigen Wärzchen von röthlichgelber Farbe ab. Auch dieses Salz scheint sich beim wiederholten Auflösen in heifsem Wasser zu verändern. Mit Barytwasser gekocht, wird die Base zersetzt unter Abscheidung von schwarzem Platin.

Die genauere Ausmittelung der Zusammensetzung des Cotarnins mufs ich künftigen weiteren Untersuchungen überlassen. Als Beitrag dazu will ich die von mir erhaltenen Zahlen angeben, ohne aber grofsen Werth darauf zu legen, da ich von der Reinheit der angewandten Salze nicht überzeugt seyn kann.

Platin-Doppelsalz.

	gefunden I.		gefunden II.		Aeq.		berechnet
Platin	22,97	—	22,64	—	1	—	22,9
Chlor	24,09			—	3	—	24,7
Kohlenstoff	35,04	—	34,35	—	26	—	36,3
Wasserstoff	3,20	—	3,46	—	14	—	3,2
Stickstoff	4,44	—		—	1	—	3,3
Sauerstoff	10,26	—		—	5	—	9,6.

Quecksilber-Doppelsalz.

	gefunden		Aeq.		berechnet
Quecksilber	37,95	—	2	—	37,9
Chlor	20,68	—	3	—	19,9
Stickstoff	2,52	—	1	—	2,6
Kohlenstoff		—	26	—	
Wasserstoff		—	14	—	
Sauerstoff		—	5	—	

Die Zusammensetzung des Cotarnins wäre also $= C_{26} H_{13} N O_5$,
die des Platinsalzes $= Pt Cl_2 + HCl +$ Cotarnin,
die des Quecksilbersalzes $= 2 Hg Cl + HCl +$ Cotarnin.

In dem letzteren wäre also 1 At. Metallchlorid mehr enthalten, als in dem Platinsalz.

Wollte man nun auch diese Formel für den wahren Ausdruck der Zusammensetzung des Cotarnins nehmen, so herrschen doch bekanntlich auf der andern Seite noch Zweifel über die eigentliche Zusammensetzung des Narcotins; es mufs also vorläufig jede Erklärung der Zersetzung des Narcotins durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure nur ein ungewisser Versuch bleiben. Nimmt man Liebig's letzte Formel für das Narcotin an = $C_{48}\ H_{24}\ N\ O_{15}$, so würde dasselbe bei der hier beschriebenen Zersetzung mit 6 At. Sauerstoff aus dem Braunstein bilden:

1 At. Cotarnin	=	$C_{26}\ H_{13}\ N\ O_5$
1 „ wasserhaltige Opiansäure	=	$C_{20}\ H_9\ O_{10}$
2 „ Kohlensäure	=	C_2
2 „ Wasser	=	H_2
		$C_{48}\ H_{24}\ N\ O_{15}$.

9. *Humopinsäure.* Mit diesem Namen will ich einen huminartigen Körper bezeichnen, der ein Product der Zersetzung des Narcotins in der Wärme ist. Erhitzt man Narcotin in einer Platinschaale im Oelbad nur wenige Grade über seinen Schmelzpunkt, so fängt es an sich zu färben und wird zuletzt tief rothgelb. Bei ungefähr 220° bläht es sich dann auf einmal aufserordentlich auf, indem sich eine grofse Menge fast reines Ammoniakgas entwickelt. Der Rückstand erstarrt zu einer höchst blasigen Masse. Beim Zerreiben giebt sie ein rein braunes Pulver. Sie besteht im Wesentlichen aus Humopinsäure.

Zur Reinigung wurde sie als feines Pulver mit verdünnter Salzsäure digirirt, ausgewaschen, in kaustischem Kali gelöst und die filtrirte, tief rothgelbe Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wodurch die Humopinsäure als ein sehr gelatinöser, ganz wie Eisenoxydhydrat aussehender Niederschlag gefällt wurde.

Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde sie in siedendem Alkohol gelöst, wobei eine kleine Menge einer schwarzbraunen Substanz zurückblieb, und aus der Lösung durch Wasser wieder gefällt.

Die Humopinsäure ist eine dunkelbraune, amorphe Substanz. Sie schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines narcotinartigen Geruchs. Sie ist sowohl in verdünnten Säuren, als in Wasser ganz unlöslich. Ihre Lösung in Alkohol ist tief gelbroth. Von den Alkalien wird sie mit tief safrangelber Farbe aufgelöst. Diese Lösungen geben mit Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge. Läfst man die Humopinsäure längere Zeit mit Wasser sieden, so wird sie in Ammoniak unlöslich, und selbst von Kali und von Alkohol wird sie dann nur schwierig und unter Zurücklassung eines schwarzbraunen Körpers aufgelöst, der wahrscheinlich nichts anderes als Humin ist.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Humopinsäure gaben:

	gefunden I.	gefunden II.	Aeq.	berechn.
Kohlenstoff	64,00 —	64,62 —	48 —	64,4
Wasserstoff	5,28 —	5,01 —	23 —	5,1
Sauerstoff	30,72 —	30,37 —	17 —	30,5

Hierbei wurde von der Annahme ausgegangen, dafs das Narcotin $= C_{48}\ H_{24}\ N\ O_{15}$ sey und dafs es sich in der Wärme gerade auf zersetze in 1 Aeq. Ammoniak und in den braunen Körper, der bei der Behandlung mit Alkali 2 At. Wasser binde und dadurch zu Humopinsäure werde. Allein die gefundene Zusammensetzung ist auch ziemlich gut mit Liebig's früherer Formel für das Narcotin $= C_{40}\ H_{20}\ N\ O_{12}$, in Einklang zu bringen, indem man hierbei ebenfalls von denselben Voraussetzungen ausgeht. Hiernach wäre die Humopinsäure $= C_{40}\ H_{19}\ O_{14}$ oder

C — 64,72
H — 5,11
O — 30,15.

Diese Zusammensetzung würde sie in die Reihe der Huminkörper stellen, mit denen sie auch grofse Aehnlichkeit hat, wiewohl auf der anderen Seite auch ihre harzähnliche Natur nicht zu verkennen ist. Aufserdem spricht dafür der gefundene Barytgehalt ihres Barytsalzes, welches 18 pC. Baryterde gab. Nach der obigen Formel müfste es 17,4 Baryt enthalten, in der Voraussetzung, dafs die Säure 1 Atom durch Basen vertretbares Wasser enthalte.

Uebrigens mufs ich noch eines Umstandes erwähnen, der es in Zweifel setzen kann, ob die Zersetzung des Narcotins wirklich so einfach ist. Behandelt man nämlich die durch Erhitzen des Narcotins gebildete braune Masse mit Wasser, so färbt sich dieses gelb und enthält durch Salzsäure fällbare Humopinsäure, verbunden mit einem Körper, der offenbar eine in Wasser lösliche *neue organische Base* ist, bestimmt verschieden sowohl vom Narcotin als vom Cotarnin. Man kann sie auch aus der rohen Humopinsäure durch Salzsäure ausziehen. Sie läfst sich dann durch Quecksilber- oder durch Platinchlorid ausfällen, allein verunreinigt durch ein anderes, wahrscheinlich secundäres Zersetzungsproduct, welches die Flüssigkeiten und Niederschläge blau oder blaugrün färbt und mit Eisenchlorid eine unbestimmte, blaulich schwarze Farbe hervorbringt *). Indessen gelang es, die beiden Doppelsalze allmälig wenigstens so rein zu erhalten, um ihre Eigenthümlichkeit zu erkennen. Beide sind in heifsem Wasser löslich. Das Quecksilbersalz setzt sich in kleinen weifsen, das Platinsalz in rothgelben Krystallwärzchen ab. Letzteres blähte sich beim Erhitzen sehr stark auf und hinterliefs 13,4 pC. Platin in Gestalt eines aufserordentlich volumi-

*) Narcotin, in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser bis zu 200° erhitzt, löste sich vollständig auf zu einer rothgelben, neutralen, bitteren Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid dieselbe schwarz bläuliche Färbung gab.

nösen, sehr zarten Skeletts. Näher habe ich diese Base nicht untersucht. Es ist möglich, dafs sie nur ein secundäres, zu dem eigentlichen Vorgang nicht gehörendes Product ist.

10. *Apophyllénsäure.* Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper willkürlich hervorzubringen, und ich bekam davon nur so wenig, dafs eine Untersuchung seiner Zusammensetzung unmöglich war; ich würde es daher nicht wagen, ihn als einen eigenthümlichen aufzustellen und zu benennen, wenn er sich nicht durch seine Eigenschaften als einen solchen ganz unzweifelhaft ausgewiesen hätte.

Die Apophyllénsäure ist eine stickstoffhaltige Säure. Sie krystallisirt, je nachdem sie wasserfrei oder wasserhaltig ist, in zweierlei Gestalten. Mit Krystallwasser bildet sie farblose, sehr scharfe Rhombenoctaëder, welche sich der Form eines Quadratoctaëders nähern, mit Kantenwinkeln von ungefähr 106° 28′, 103° 24′, 190°, und mit Winkeln der Basis von etwa 92° und 88° (Hausmann). Die Krystalle sind parallel mit der Basis sehr leicht und mit perlmutterglänzender Fläche spaltbar, ganz ähnlich den Krystallen des Apophyllits, denen sie überhaupt im ganzen Habitus sehr gleichen. Dieser Umstand und ihre Spaltbarkeit haben zu dem Namen Veranlassung gegeben. Ihren Wassergehalt verlieren sie schon beim Erhitzen in Wasser weit unter 100°. Sie verlieren dabei ungefähr 9 pC. Wasser.

In Wasser ist diese Säure nur schwer und langsam löslich. Nur aus einer nicht siedend gesättigten Lösung scheidet sie sich wieder in den octaëdrischen Krystallen ab. Läfst man eine siedend gesättigte Lösung erkalten, so krystallisirt die Säure ohne Wasser in vereinigten, länglichen Prismen, die in der Wärme nicht verwittern. In Alkohol ist sie unlöslich. Sie schmeckt schwach sauer, ihre Lösung reagirt stark sauer. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt sich dabei, unter Entwickelung eines öläbnlichen Körpers, der stark alkalisch reagirt und, seinem Geruch nach zu schliefsen, nichts Anderes als *Chinoïlin* seyn kann.

Sie scheint mit allen Basen lösliche Salze zu geben. Ihr Ammoniaksalz ist leicht krystallisirbar und luftbeständig. Seine Lösung giebt weder mit Blei- noch mit Barytsalzen einen Niederschlag. Mit Silbersalz entsteht sogleich keine Reaction, aber nach wenigen Minuten bilden sich in der Flüssigkeit kleine Krystallsterne, die sehr rasch zu zeolithartigen Gruppen von feinen, weifsen Krystallnadeln anwachsen. Dieses Silbersalz verpufft bei sehr gelinder Hitze eben so lebhaft wie oxalsaures Silber.

Mehr kann ich über diese Säure nicht angeben; es wird aber, wie ich glaube, hinreichen, sie wieder zu erkennen, wenn man ihre Bildung einmal wieder beobachtet. Ich erhielt sie bei der Darstellung des Cotarnins aus dem Baryt-Rückstand, aus welchem Alkohol das Cotarnin ausgezogen hatte. Dieser Rückstand verrieth beim Erhitzen einen Gehalt an organischer Materie, was veranlafste, ihn längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen. Aus der abfiltrirten, gelben Lösung setzten sich nach einigen Wochen die Krystalle von Apophyllénsäure ab. Wahrscheinlich ist sie ein Zerzetzungsproduct von dem Cotarnin-Platindoppelsalz.

11. *Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin.* Mit einer sehr concentrirten Kalilauge erhitzt, erleidet das Narcotin, ohne in irgend einer Form Kohlenstoff oder Stickstoff zu verlieren, eine merkwürdige Veränderung, die offenbar darin besteht, dafs es in einen mit Basen verbindbaren Körper verwandelt wird, der aber so leicht in Narcotin zurückgeht, dafs bis jetzt kein Versuch zu seiner Isolirung geglückt ist. Wahrscheinlich beruht diese Verwandlung auf dem Austritt der Elemente von Wasser, durch deren Wiederaufnahme wieder Narcotin entsteht.

Erhitzt man Narcotin mit einer sehr concentrirten Kalilauge bis zum Sieden, so schmilzt es zu untersinkenden, ölartigen Tropfen, und hat man diese Einwirkung, unter häufigem Durchschütteln, lange genug fortgesetzt, so behält es auch nach dem Erkalten diese Form. Hierbei entwickelt sich keine Spur Am-

-moniak. Es bildet nun eine an Consistenz und Farbe dem Terpentin ähnliche Masse.

Nachdem man die Lauge davon abgegossen hat, ist es in Wasser sehr leicht und mit gelber Farbe löslich. Die Lösung schmeckt sehr bitter. Erhitzt man sie, so trübt sie sich, und beim Sieden erfüllt sie sich mit einem voluminösen Niederschlag von feinen Krystallnadeln, die unverändertes Narcotin sind. Aber erst nach längerem Kochen und starker Verdünnung wird auf diese Weise alles Narcotin wieder hergestellt. In der Flüssigkeit findet man dann freies Kali und eine geringe Menge einer sie gelb färbenden Substanz, die ohne Zweifel ein unwesentliches, durch gleichzeitige Einwirkung der Luft gebildetes Product ist. Zur Vermeidung von Umschreibungen will ich den so gebildeten, terpentinähnlichen Körper *narcotinsaures Kali* nennen.

Läfst man dasselbe, von der Lauge befreit, für sich stehen, so wird es nach einigen Tagen undurchsichtig und krystallinisch und ist dann, unter Abscheidung von Narcotinkrystallen, nur noch partiell in Wasser löslich. In Alkohol ist das narcotinsaure Kali sehr leicht löslich, ebenfalls mit gelber Farbe. Beim Verdunsten bleibt eine weiche, amorphe Masse zurück, die wieder leicht und vollständig in Wasser löslich ist. In dieser Alkohollösung erhielt es sich mehrere Monate lang unverändert. Vermischt man sie mit vielem Wasser, so bleibt sie anfangs klar, aber nach einiger Zeit fängt sie an, feine Krystalle von Narcotin abzusetzen. Beim Erhitzen geschieht diefs sogleich. Diese Alkohollösung erhält man unmittelbar, wenn man Narcotin mit Hülfe von Wärme in einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol auflöst.

Mischt man zu der Alkoholauflösung concentrirte Salzsäure, so scheidet sich Chlorkalium als Krystallpulver ab. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, vermischt mit Wasser, fällt Ammoniak Narcotin. Ueberhaupt, sobald man eine Lösung des narcotinsauren Kalis mit einer Säure vermischt hat, enthält sie sogleich

ein Narcotinsalz. Wendet man dazu Essigsäure an, selbst im Ueberschufs, so bewirkt Ammoniak unmittelbar darauf keine Fällung von Narcotin; aber kurze Zeit nachher scheidet es sich aus. Vermischt man die Alkohollösung des narcotinsauren Kalis vorsichtig nur mit so viel Essigsäure, dafs sie noch schwach alkalisch bleibt, so fängt sie dennoch nach einiger Zeit an, sich zu trüben und Narcotin abzusetzen.

Als durch eine Lösung von narcotinsaurem Kali in Alkohol Kohlensäuregas geleitet wurde, so gestand sie allmälig zu einer durchscheinenden, gallertartigen Masse, in der sich bald viele Krystallprismen bildeten. Sie wurde abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann mit Wasser übergossen. Dieses löste Kali-Bicarbonat auf und hinterliefs eine grofse Menge Narcotinkrystalle. Die abfiltrirte Alkohollösung enthielt indessen noch viel narcotinsaures Kali. Sie setzte nach und nach eine Krystallisation ab, die deutlich aus zweierlei Krystallen bestand. Die meisten waren Narcotinkrystalle; die feineren, zu weifsen Wärzchen vereinigten, waren in Aether weniger löslich. Aber bei den Versuchen zu ihrer Isolirung wurde am Ende nichts Anderes erhalten als Narcotin.

Baryt- und Kalksalze werden durch die Lösung des narcotinsauren Kalis nicht gefällt. Mit Salmiak vermischt, wird Ammoniak frei, und nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von Narcotin. Mit salpetersaurem Silber bildet das narcotinsaure Kali einen blafsgelben (wahrscheinlich eigentlich weifsen) Niederschlag. Er ist in Wasser so leicht löslich, dafs er in verdünnten Lösungen nicht zum Vorschein kommt und dafs er nicht ausgewaschen werden kann. Auch in Ammoniak ist er vollständig löslich. Seine Lösung in Wasser wird bald dunkel, zuletzt schwarz, und bekleidet beim Erhitzen das Glas mit einem glänzenden, schwärzlich kupferfarbenen Metallspiegel (Silberoxydul oder Kohlensilber?) unter gleichzeitiger Abscheidung von Narcotinkrystallen.

Mit essigsaurem Bleioxyd giebt das narcotinsaure Kali einen voluminösen Niederschlag von gelblicher, blasser Fleischfarbe. Wahrscheinlich ist er eigentlich farblos. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bekommt man eine Lösung von schwefelsaurem Narcotin. Nach dem Trocknen ist er in Alkohol löslich, mit Zurücklassung von etwas kohlensaurem Blei. Aus dieser Lösung wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, gelbe Lösung, durch Verdunsten in gelinder Wärme concentrirt, setzte zwei bestimmt verschiedene Krystallisationen ab, gröfsere durchsichtige Prismen, die Narcotin waren, und undeutlichere weifse Krystallwärzchen. Auch hier mifslangen alle ferneren Trennungs-Versuche. Wurde die ganze Krystallisation mit einer Säure oder einem Alkali behandelt, so liefs sich nachher nichts Anderes auffinden als Narcotin.

Die Analyse der Bleiverbindung, die indessen nicht rein war, gab einen Gehalt von 37,9 pC. Bleioxyd. Diefs giebt für die Narcotinsäure 2284 Atomgewicht, was ungefähr die Hälfte vom Atomgewicht des Narcotins nach Liebig's älterer Formel ist (= 4673). Es wäre also denkbar, dafs sich das Atom des Narcotins durch die Einwirkung der Base in 2 At. Narcotinsäure theilte. Nimmt man an, dafs dabei zugleich die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten, so wäre das Atomgewicht der Narcotinsäure = 2224, was der gefundenen Zahl ziemlich nahe kommt.

12. *Einwirkung von Chlor auf Narcotin und Opiansäure.* Die hierüber angestellten Versuche haben zu keinen exacten Resultaten geführt, sie werden daher hier übergangen. Das Verhalten der Opiansäure in trocknem Chlorgas verdient aber genauer studirt zu werden. Es entsteht hierbei jedenfalls eine organische Chlorverbindung, vielleicht die Verbindung = $C_{20} H_6 O_7 + 2 HCl$. Das Nähere findet man in der Original-Abhandlung.

Ueber die Zusammensetzung des Narcotins und einiger seiner Zersetzungsproducte durch die Einwirkung von Platinchlorid;

von Dr. *John Blyth.*

Das Narcotin ist von Liebig, Pelletier und Regnault analysirt worden. Die Zahlen, welche aus den Versuchen der genannten Chemiker für die procentische Zusammensetzung dieser Basis hervorgingen, stimmen sehr nahe miteinander überein; dagegen weichen die aus ihnen abgeleiteten Formeln beträchtlich von einander ab, da ihnen sämmtlich verschiedene Atomgewichte zu Grunde liegen.

Die ursprüngliche Methode, welche Liebig bei der Atomgewichtsbestimmung des Narcotins anwandte, bestand in der Sättigung einer bekannten Gewichtsmenge mit trockner Chlorwasserstoffsäure. Nachdem der Säureüberschufs durch einen Luftstrom aus dem Apparate vertrieben war, ergab sich aus der Gewichtszunahme der Substanz die Quantität der Säure, welche in Verbindung getreten war.

Die auf diese Weise für das Atomgewicht des Narcotins gefundene Zahl war 4799 *).

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

Kohle	65,00
Wassertoff	5,50
Stickstoff	2,51
Sauerstoff	26,99
	100,00.

Diesen Zahlen entspricht die Formel C_{40} H_{20} N O_{12}.

---

*) Ann. der Pharm. Bd. VI S. 35.

Auch Regnault untersuchte bei seinen Forschungen über die Constitution der organischen Basen mit grofser Sorgfalt Zusammensetzung und Atomgewicht des Narcotins *). Er wählte denselben Weg, welcher von Liebig eingeschlagen worden war. Durch Sättigung verschiedener Quantitäten von Narcotin mit Chlorwasserstoffsäure, gelangte er zu folgenden Atomgewichtszahlen: 5139 — 5127,6 — 5253.

Bei der Verbrennung ergab sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.		II.		III.
Kohle	64,91	—	65,30	—	64,98
Wasserstoff	5,96	—	5,99	—	5,73
Stickstoff	3,46	—	3,52		
Sauerstoff	25,67	—	25,19		
	100,00		100,00.		

Indem er das arithmetische Mittel der beiden ersten Atomgewichte 5139 und 5127,6 zu Grunde legte, welches auch nahe mit der von Robiquet bei der Analyse eines aus Alkohol krystallisirten, chlorwasserstoffsauren Narcotins erhaltenen Zahl 5100,3 übereinstimmt, entwickelte Regnault die Formel: $C_{44} H_{23} N O_{13}$.

			Berechnete Procente
C_{44}	3363,4	—	65,60
H_{23}	287	—	5,60
N	177	—	3,45
O_{13}	1300	—	25,35
	5127,4		100,00.

Später ist Liebig nochmals auf seine Untersuchungen über die Constitution der organischen Basen zurückgekommen und hat bei dieser Gelegenheit eine neue Methode zur Atomgewichtsbestimmung derselben vorgeschlagen **). Die meisten Basen bil-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVIII p. 139.

**) Ann. der Pharm. Bd. XXVI S. 45.

den mit Platinchlorid unlösliche oder schwerlösliche Doppelsalze von gleicher Constitution mit dem Ammoniumplatinchlorid; ein Aeq. Platinchlorid ist in diesen Verbindungen mit einem Aequivalent der chlorwasserstoffsauren Basis vereinigt. Aus der Quantität metallischen Platins, welche nach der Verbrennung dieser Salze zurückbleibt, läfst sich das Atomgewicht mit Leichtigkeit berechnen.

Zwei Analysen von Narcotinplatinchlorid nach dieser Methode gaben 14,508 und 14,64 pC. Platin. Diesen Zahlen entsprechen die Atomgewichte 5930 und 5780, aus welchen Liebig mit Zugrundelegung seiner früheren Elementaranalyse die Formel C_{48} H_{24} N O_{15} entwickelte.

Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, zu wie verschiedenen Ausdrücken Liebig, Regnault und Pelletier für die Zusammensetzung des Narcotins gekommen sind, obgleich die Resultate ihrer Elementaranalysen nahezu miteinander übereinstimmen.

Gefundene Atomgewichte des Narcotins.

Liebig I.		Liebig II.		Regnault		Robiquet
4799	—	5930	—	5139	—	5100,3
		5780	—	5127,6		
				5253.		

Procentische Zusammensetzung der Narcotins.

	Liebig		Regnault		Regnault		Pelletier
Kohle	65,00	—	64,91	—	65,30	—	65,16
Wasserstoff	5,50	—	5,96	—	5,99	—	5,45
Stickstoff	2,51	—	3,46	—	3,52	—	4,31
Sauerstoff	26,99	—	25,67	—	25,25	—	25,08
	100,00		100,00		100,00		100,00.

Formeln für das Narcotin.

Liebig I.		Liebig II.		Regnault		Pelletier
C_{40}	—	C_{48}	—	C_{44}	—	C_{34}
H_{20}	—	H_{24}	—	H_{23}	—	H_{17}
N	—	N	—	N	—	N
O_{12}	—	O_{15}	—	O_{13}	—	O_{10}.

Die grofse Verschiedenheit dieser Formeln, welche aus Elementaranalysen abgeleitet wurden, die nur wenig von einander abweichen, machte es in hohem Grade wünschenswerth, dafs neue Versuche angestellt wurden, um das Atomgewicht des Narcotins festzusetzen. Ich unternahm diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig; für den gütigen Beistand, welchen er mir im Verlaufe meiner Untersuchung zu Theil werden liefs, fühle ich mich ihm in hohem Grade verpflichtet.

A. *Zusammensetzung des Narcotins.*

Die Methode, welche ich wählte, war ebenfalls die Bestimmung des Platins in dem Platindoppelsalze. Die ersten Versuche gaben in hohem Grade veränderliche Platinprocente. Aus verschiedenen Salzen wurden nach einander folgende Zahlen gefunden: 15,441 — 16,7 — 14,303 — 14,84, 16,1 — 16,6. Bei einigen Versuchen, welche mein Freund Dr. A. W. Hofmann mir gütigst mittheilte, erhielt derselbe 16,63 — 16,49 und 16,77 pC. Platin.

Die Verschiedenheit dieser Zahlen machte es beinah unwahrscheinlich, dafs das Atomgewicht des Narcotins mit Sicherheit aus dem Platindoppelsalz ermittelt werden könne. Bei einer sorgfältigen Wiederholung der Versuche gelang es mir indessen, zwei Fehlerquellen aufzufinden, denen die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate zugeschrieben werden konnte.

Die erste dieser Fehlerquellen liegt in der Zersetzung, welche das Doppelsalz durch längeres Waschen erleidet. Eine Quantität dieses Salzes, welche von dem bei der Fällung angewendeten Ueberschufs von Platinchlorid bereits befreit war, wurde auf ein Filter geworfen und von neuem ausgewaschen. Die durchgehende Flüssigkeit besafs eine blafsgrüne Farbe und lieferte mit einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Narcotin versetzt von neuem einen Niederschlag des Doppelsalzes.

I. 0,571 Grm. dieses sorgfältig getrockneten Niederschlages

hinterliefsen nach der Verbrennung 0,09 Grm. oder 15,76 pC. metallischen Platins.

II. 0,996 Grm. des auf dem Filter gebliebenen Salzes hinterliefsen 0,1538 Grm. = 15,441 pC. Platin.

Die zweite Fehlerquelle besteht in dem zersetzenden Einflufs, welchen das Platinchlorid schon bei einer Temperatur, welche weit unter dem Siedpunkte des Wassers liegt, auf das Narcotin ausübt. Damit sich das Doppelsalz schneller absetze, hatte ich den Kolben, in dem ich gefällt hatte, in ein Gefäfs voll warmen Wassers gestellt. Das Doppelsalz sammelte sich sogleich in einem halbgeschmolzenen Zustande auf dem Boden der Flasche, die darüberstehende Flüssigkeit nahm eine orangegelbe Farbe an und nach dem Filtriren und Abkühlen setzten sich grofse rothe Krystalle ab, denen lange weifse Nadeln beigemischt waren. Dieselben Erscheinungen wurden beobachtet, als eine Quantität Narcotinplatinchlorid in vielem Wasser mit der Absicht zum Sieden erhitzt wurde, das Doppelsalz in mehr krystallinischer Form zu erhalten. Beim Abkühlen schlug sich die gröfsere Menge wieder nieder; die orangegelbe Mutterlauge gab beim Abdampfen dasselbe Krystallgemenge. Ich lafs eine Quantität der rothen Krystalle aus, sie hinterliefsen nach dem Verbrennen 22,45 pC. Platin. Die weifsen Krystalle waren, wie sich aus der Analyse ergab, nichts anderes als Opiansäure, welche bekanntlich von Liebig und Wöhler durch die Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf Narcotin erhalten wurde.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei den Atomgewichtsbestimmungen des Narcotins aus dem Platindoppelsalze der Fehler meisten Theils in der Anwendung eines zu grofsen Ueberschusses des Fällungsmittels, sowie in dem Einflusse einer zu hohen Temperatur zu suchen ist. Platinchlorid wirkt unter diesen Umständen gerade so wie jedes andere Oxydationsmittel, während es selbst zu Platinchlorür reducirt wird. In allen Fällen, in

welchen ein zu hoher Platingehalt gefunden wurde, war das analysirte Salz wahrscheinlich mit den rothen Krystallen verunreinigt, welche 22 pC. Platin enthalten.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, wurde reines Narcotin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und der kalten Lösung möglichst genau diejenige Menge Platinchlorid zugesetzt, welche zur Fällung nöthig war. Nach Entfernung der Flüssigkeit unter der hydraulischen Presse, wurde die trockene Masse gepulvert, auf ein Filter geworfen und mit einer sehr kleinen Menge destillirten Wassers gewaschen. Die auf diese Weise dargestellten Präparate wurden bei einer unter 100° liegenden Temperatur getrocknet. Die zu den folgenden Analysen verwendeten Salze waren alle von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,9905 Grm. Doppelsalz gaben 0,1585 Grm. = 16,00 pC. Platin; Atomgewicht: 5135.

II. 0,9313 Grm. Doppelsalz gaben 0,1486 Grm. = 15,95 pC. Platin; Atomgewicht: 5159.

III. 0,907 Grm. Doppelsalz gaben 0,142 Grm. = 15,65 pC. Platin; Atomgewicht: 5304,67.

IV. 0,947 Grm. Doppelsalz gaben 0,149 Grm. = 15,73 pC. Platin; Atomgewicht: 5265,83.

Dr. A. W. Hofmann erhielt bei der Analyse eines von ihm mit grofser Sorgfalt dargestellten Salzes folgende Resultate:

V. 0,7617 Grm. Doppelsalz gaben 0,1208 Grm. = 15,85 pC. Platin; Atomgewicht: 5208.

VI. 0,6272 Grm. Doppelsalz gaben 0,0991 Grm. = 15,8 pC. Platin; Atomgewicht: 5232.

Das aus dem arithmetischen Mittel der letzten Analysen, welche mit besonderer Sorgfalt angestellt wurden, abgeleitete Atomgewicht ist 5235. Mittelst dieser Zahl suchte ich nun aus den Analysen des Narcotins von Liebig, Pelletier, Regnault und Hofmann sowie aus meiner Verbrennung des Platindoppelsalzes, eine Formel für die Basis zu entwickeln.

I. 0,6535 Grm. Narcotinplatinchlorid gaben bei der Verbrennung mit chromsauren Bleioxyd 1,0477 Grm. Kohlensäure und 0,2455 Grm. Wasser.

II. 0,4025 Grm. Narcotinplatinchlorid gaben: 0,643 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	43,72	—	43,56
Wasserstoff	4,17	—	4,30

aus denen sich die nachstehende Formel ableiten läfst:

				Theorie.		Mittel der Versuche.
C_{46}	=	3450	—	43,70	—	43,64
H_{26}	=	325	—	4,10	—	4,23
N	=	177				
O_{14}	=	1400				
Pt	=	1233,5	—	15,81	—	15,80
Cl_3	=	1327,9				
		7913,4.				

	Atomgewicht des Platindoppelsalzes	= 7913,4
—	(H Cl + Pt Cl_2)	= 2573,9
	Berechnetes Atomgewicht des Narcotins	5339,5.

Formel des Narcotins: C_{46} H_{25} N O_{14}.

Dieselbe Formel läfst sich aus den Analysen von Liebig, Regnault und Hofmann*) ableiten. Legt man bei der Berechnung die Zahl 75 für das Kohlenstoffatom zu Grunde, so führen diese Analysen zu folgenden Procenten:

	Liebig.		Regnault.				A. W. Hofmann.
Kohle	64,09	—	64,01	—	64,50	—	64,53
Wasserstoff	5,50	—	5,96	—	5,97	—	6,21
Stickstoff	2,51	—	3,46	—	3,52	—	3,30
Sauerstoff	27,90	—	26,57	—	26,01	—	25,96
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

*) Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:
0,4649 Grm. Narcotin gaben 1,100 Grm. Kohlensäure und 0,26 Grm. Wasser.
0,548 Grm. — — 0,289 Grm. Ammoniumplatinchlorid.
0,4697 Grm. — — 0,219 Grm. — — —

Theoretische Zusammensetzung des Narcotins.

			berechnete Procente.
C_{46}	3450	—	64,61
H_{25}	312,5	—	5,85
N	177	—	3,31
O_{14}	1400	—	26,23
	5339,5	—	100,00.

B. *Zersetzungsproducte des Narcotins.*

Ich bemühte mich nun die Zersetzung zu verfolgen, welche das Narcotin durch die Einwirkung des Platinchlorids erfährt, in der Hoffnung, durch die Analyse der gebildeten Producte neue Controlen für die aufgestellte Formel zu erhalten.

Anderthalb Unzen Narcotin wurden zu diesem Ende in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Platinchlorid gefällt, der erhaltene Krystallbrei mit etwas destillirtem Wasser verdünnt und mit einer neuen Quantität Platinchlorid versetzt, die der zur Fällung verwendeten zum wenigsten gleich kam. Diese Mischung brachte ich alsdann einige Zeit in einer grofsen Porcellanschale über freiem Feuer zum Sieden. Sobald die Flüssigkeit die Wärme des Blutes angenommen hat, geht die gelbe Farbe in Orange über, und es bilden sich Spuren von Opiansäure. Bei steigender Temperaturerhöhung, aber noch lange ehe sie ins Sieden geräth, wird die Flüssigkeit dunkelroth, das Platindoppelsalz färbt sich ebenfalls dunkler und schmilzt, gleichzeitig erscheint eine grofse Menge von Opiansäure. Um ein gleichförmiges Product zu erzielen, erhielt ich die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde im Sieden, wodurch sich die Opiansäure wieder auflöste, während sich auf ihrer Oberfläche dunkelrothe Krystalle sammelten. Diese wurden rasch abfiltrit und mit destillirtem Wasser gewaschen, um alle anhängende Säure zu entfernen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallirte beim Erkalten eine reichliche Menge feiner Nadeln von Opiansäure; die abgegossene

Mutterlauge lieferte beim Abdampfen eine weitere Menge dieser Säure, gemischt mit einem andern Körper, welcher in rhombischen Prismen krystallirte. Diese Prismen, welche leichter löslich sind als Opiansäure, wurden wieder aufgelöst und durch's Filter von derselben geschieden.

Die Mutterlauge, aus welcher die Opiansäure und die rhombischen Prismen sich abgesetzt haben, nimmt beim Abdampfen eine dunkelbraune Farbe an, eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure entweicht, und aus dem langsam bis etwa auf ein Zehntheil des ursprünglichen Volumens abgedunsteten Rückstand schiefsen grofse farblose Rhomboeder an, welche sich beim Wiederauflösen und schnellen Umkrystallisiren in rhombische Prismen verwandeln. —

Im Verlaufe meiner Untersuchnng unterrichtete mich Herr Professor Liebig von einer Mittheilung des Herrn Professor Wöhler in Göttingen, nach welcher derselbe bei dem weiteren Studium der Zersetzungsproducte des Narcotins durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure unter andern Resultaten auch bereits einige der Körper erhalten hatte, welche ich bei der Einwirkung des Platinchlorids beobachtete. Ich habe mich daher auf das Studium der bereits erhaltenen Producte beschränkt und die von Herrn Professor Wöhler vorgeschlagenen Namen beibehalten.

Rothes Platindoppelsalz.
Cotarninplatinchlorid.

Diese Verbindung krystallisirt in langen rothen Prismen, welche in Wasser nur wenig löslich sind; sie lassen sich mit Ammoniak zum Sieden erhitzen, ohne zersetzt zu werden.

Bei der Analyse dieses Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

I. 2,679 Grm. Cotarninplatinchlorid bei 100° getrocknet, hinterliefsen nach der Verbrennung 0,614 Grm. = 22,91 pC. Platin; Atomgewicht: 2808,04.

II. 0,743 Grm. Cotarninplatinchlorid von derselben Bereitung gaben 0,17 Grm. = 22,88 pC. Platin; Atomgewicht 2817,17.

III. 0,997 Grm. Cotarninplatinchlorid von einer anderen Bereitung gaben 0,23 Grm. = 23,06 pC. Platin; Atomgewicht: 2773.

Die Verbrennung mit Chromsaurem Bleioxyd lieferte folgende Resultate: 1,1142 Grm. Cotarninplatinchlorid bei 100° getrocknet, gaben 1,4055 Grm. Kohlensäure = 34,4 pC. Kohlenstoff und 0,334 Wasser = 3,34 Wasserstoff.

Aus diesen Analysen läfst sich, unter Voraussetzung, dafs die neue Basis nur ein Aequivalent Stickstoff enthält, für das Platinsalz die Formel:

$$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_6,\ H\ Cl + Pt\ Cl_2$$

entwickeln, wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe ergiebt.

		Zusammensetzung in Procenten:	
		Theorie.	Versuch.
C_{25}	1875	34,7	34,4
H_{14}	175	3,25	3,33
N	177		
O_6	600		
Pt	1233,5	22,89	22,91 22,88
Cl_3	1328		
	5388,5		

Eine andere Analyse dieses Salzes werde ich weiter unten anführen.

Aus dem beschriebenen Platinsalze kann die Basis mit Leichtigkeit durch siedendes Schwefelammonium abgeschieden werden. Ich verfuhr auf folgende Weise. Das Doppelsalz wurde zuerst mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, wodurch es keine Veränderung erlitt, und durch die siedende Flüssigkeit alsdann Schwe-

felwasserstoffgas geleitet. Augenblicklich erfolgt Zersetzung. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge wurde im Wasserbade sorgfältig zur Trockene abgedampft und mit destillirtem Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war, behandelt, um das bei der Reduction des Cotarninplatinchlorids gebildete Doppelsalz von Schwefelplatin und Schwefelammonium zu zersetzen. Beim Filtriren wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher durch Zusatz von Kali die Basis gefällt wurde. Als ich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit decantirte und bis zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak verdampfte, schlug sich eine neue Quantität der Basis nieder, welche in dem flüchtigen Alkali gelöst gewesen war. Der ganze Niederschlag wurde alsdann nochmals in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt und von Neuem mit Kali gefällt.

Cotarnin stellt im reinen Zustande farblose, sternförmig vereinigte Nadeln dar, welche bei 100° zu einer braunen Masse schmelzen. Sie werden hierbei nicht zersetzt, verlieren aber etwa 7 pC. ihres Gewichtes. Cotarnin ist nur wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser löslich. In Alkohol löst es sich zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher es nicht wieder in krystallinischer Gestalt erhalten werden kann. Vom Aether und Ammoniak wird es leicht gelöst, in Kali dagegen ist es unlöslich. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf; Eisenoxydsalze verändern seine Farbe nicht. Die wässerige Lösung fällt Kupferoxyd und Eisenoxydulsalze. Die Cotarninsalze werden durch Auflösung der Basis in verdünnten Sauren erhalten. Sie sind ausserordentlich löslich.

0,1807 Grm. Cotarnin gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,437 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Kohle	65,95
Wasserstoff	6,39

übereinstimmend mit der aus dem Platinsalz berechneten Formel, welche folgende Werthe verlangt:

			Theoretische Procente
C_{25}	1875	—	66,61
H_{13}	162,5	—	5,77
N	177		
O_6	600		
	2814,5.		

Der Unterschied zwischen der gefundenen und berechneten Kohle mochte theilweise von der geringen Menge der zur Analyse verwendeten Substanz herrühren; ich machte daher eine zweite Verbrennung mit einer gröfseren Menge krystallisirten Cotarnins, welches über Schwefelsäure getrocknet worden war.

0,3357 Grm. krystallirten Cotarnins gaben 0,756 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

0,5852 Grm. krystallisirten Cotarnins, über Schwefelsäure getrocknet, gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,224 Grm. metallischen Platins.

Diese Zahlen entsprechen der Formel C_{25} H_{15} N O_8.

				Theorie		Versuch
C_{25}	=	1875	—	61,68	—	61,41
H_{15}	=	187,5	—	6,16	—	6,38
N	=	177	—	5,82	—	5,52
O_8	=	800	—	26,34	—	26,69
		3039,5		100,00		100,00.

Das krystallisirte Cotarnin ist mithin zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{25}\ H_{13}\ N\,O_6 + 2\ aq.$$

welche durch die directe Bestimmung des Krystallwassers auf eine befriedigende Weise bestätigt wurde.

0,2463 Grm. krystallisirten Cotarnins bei 100° getrocknet und vollständig geschmolzen verloren 0,0185 Grm. = 7,51 pC. Wasser.

0,2522 Grm. verloren 0,0182 Grm. = 7,216 pC. Wasser.

		Theorie	Versuch	
1 Aeq. wasserfreies Cotarnin	2814,5			
2 Aeq. Wasser	225	7,44 —	7,51 —	7,216
1 Aeq. krystallisirtes Cotarnin	3039,5.			

Chlorwasserstoffsaures Cotarnin.

Man erhält es durch Auflösung des Cotarnins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit, schiefst das Salz in langen, seidenartigen Krystallen an, welche in Wasser ausserordentlich löslich sind. Mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid bildet es Doppelsalze. Die Farbe des letzteren ist prachtvoll dunkelroth.

I. 0,3215 Grm. chlorwasserstoffsauren Cotarnins bei 100° getrocknet, verloren 0,049 Grm. = 15,24 pC. Wasser.

II. 0,4577 Grm. Substanz verloren 0,0664 = 14,51 pC. Wasser.

III. 0,3907 Grm. besonders schön krystallisirten Salzes, bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,8222 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

IV. 0,271 Grm. Substanz gaben 0,139 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$C_{25}\ H_{18}\ N\ O_6 + H\ Cl + 5\ aq.$$

		Theorie	Versuch	
C_{25} =	1875 —	57,36 —	57,39	
H_{14} =	175 —	5,35 —	5,69	5,77
N =	177,04			
O_6 =	600			
Cl =	442,65			
	3269,69.			

		Theorie	Versuch	
1 Aeq. Wasserfreies Salz	3269,69 —	14,67 —	14,51	15,24
5 Aeq. Krystallwasser	562,5			
1 Aeq. krystall. Salz	3832,18.			

Ich habe aus der Basis selbst nochmals das Platindoppelsalz dargestellt und analysirt. Es schlägt sich mit blafsgelber Farbe nieder, aber beim Trocknen nimmt es die charakteristische rothe Farbe an.

0,9418 Grm. Cotarninplatinchlorid gaben 0,2165 Grm. Platin.

0,3873 Grm. Cotarninplatinchlorid mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4968 Grm. Kohlensäure und 0,1273 Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Theorie		Versuch
Kohle	34,79	—	34,98
Wasserstoff	3,25	—	3,65
Platin	22,89	—	22,98.

Opiansäure.

Da diese Säure schon von Professor Liebig und Professor Wöhler untersucht worden ist, so habe ich mich auf die Analyse beschränkt, um die Identität meines Productes festzustellen.

I. 0,5755 Grm. der krystallisirten Säure gaben 1,208 Grm. Kohlensäure und 0,250 Grm. Wasser.

II. 0,504 Grm. Säure gaben 1,0495 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

	I.		II.
Kohle	57,24	—	56,79
Wasserstoff	4,82	—	4,91
Sauerstoff	37,94	—	38,30
	100,00		100,00

Legt man diesen Zahlen das von Liebig und Wöhler*) gegebene approximative Atomgewicht zu Grunde, so erhält man für die krystallisirte Säure die Formel:

$$C_{20}\ H_9\ O_{10}$$

*) Traité de chim. org. p. M. Liebig T. II. p. 656.

			Berechnete Procente
C_{20}	1500	—	57,41
H_9	112,5	—	4,36
O_{10}	1000	—	38,23
	2612,5	—	100,00.

Herr Prof. Liebig theilte mir gütigst mit, dafs diese Formel mit derjenigen übereinstimmt, zu welcher Herr Prof. Wöhler, der diese Säure sehr ausführlich studirt hat, durch seine Versuche geführt worden ist.

Hemipinsäure.

Dieser Körper tritt als steter Begleiter der Opiansäure unter den Oxydationsproducten des Narcotins auf. Nach Entfernung der letzteren erhält man die Hemipinsäure durch langsames Abdampfen der Mutterlauge. Die Flüssigkeit wird hierbei tief dunkelgelb, beinahe schwarz, und stöfst eine Masse von Chlorwasserstoffsäure aus. Ueberläfst man die Mutterlauge der freiwilligen Verdünstung, so schiefst die Hemipinsäure in grofsen, flachen Rhomboedern an, welche durch Wiederauflösen und schnelles Umkrystallisiren die Form rhombischer Prismen annehmen. Die Krystalle dieser Säure effloresciren an der Luft, sie lösen sich leichter in Wasser als Opiansäure, die Lösung reagirt sauer. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit.

Von der Opiansäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie mit Blei-, Silber- und Eisenoxyd unlösliche Salze bildet, während die opiansauren Salze alle in Wasser löslich sind. Das hemipinsaure Eisenoxyd besitzt eine schöne orangegelbe Farbe.

0,2505 Grm. hemipinsaures Silberoxyd hinterliefsen nach der Verbrennung 0,1237 Grm. = 49,38 pC. Silber; Atomgewicht: 1285,4.

0,402 Grm. hemipinsaures Silberoxyd gaben 0,1975 Grm. = 49,12 pC. Silber; Atomgewicht: 1299,5.

0,338 Grm. kryst. Hemipinsäure bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,656 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

Diese Zahlen lassen sich in folgende Formel übersetzen:

			Theorie		Versuch
C_{10}	750	—	53,09	—	52,93
H_5	62,5	—	4,42	—	4,58
O_6	600	—	42,49	—	42,49
	1412,5	—	100,00	—	100,00.

Ein unglücklicher Zufall beraubte mich des zur Analyse bestimmten reinen Silbersalzes. Die Verbrennung eines unreinen Salzes gab folgende annähernde Zahlenwerthe:

0,4985 Grm. hemipinsaures Silberoxyd gaben 0,5115 Grm. Kohlensäure und 0,90 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

			Theorie.		Versuch.
C_{10}	750	—	27,30	—	27,98
H_4	50	—	1,81	—	2,09
O_6	600				
Ag	1351,6	—	49,12	—	49,12
	2751,6.				

Die Formel der krystallisirten Hemipinsäure ist demnach $C_{10}\ H_4\ O_5 + H\ O$. Atomgewicht der Hemipinsäure 1300.

Die Formel dieser Säure deutet darauf hin, dafs sie ein Oxydationsproduct der Opiansäure ist. Um diesen Punkt festzustellen, erhitzte ich eine Quantität der letzteren mit einem Ueberschufse von Platinchlorid zum Sieden. Aus der Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten Krystalle von unzersetzter Opiansäure aus, welche abfiltrirt wurden. Die Mutterlauge gab beim Verdampfen Krystalle von Hemipinsäure.

Narcogenin.

Neben den genannten Körpern tritt unter den Oxydationsproducten des Narcotins noch eine zweite Basis auf, welche

zwischen dem Narcotin und Cotarnin in der Mitte steht. Das Doppelsalz dieser Basis erhielt ich zufällig, bei einem Versuche Cotarninplatinchlorid darzustellen. Es gelang mir nicht, genau die Umstände zu ermitteln, unter welchen sich diese Substanz allein bildet; bei meinen Versuchen war sie in der Regel von kleinen Mengen Cotarninplatinchlorid begleitet. Ihre Erzeugung scheint jedoch mit der Masse des bei der Zersetzung des Narcotins angewendeten Ueberschusses von Platinchlorid im Zusammenhange zustehen. Wird das Narcotin mit einem grofsen Ueberschusse von Platinchlorid behandelt, so erzeugt sich keine Spur dieser zweiten Basis; die einzigen Producte sind Cotarninplatinchlorid, Opiansäure und ferner, als weiteres Oxydationsproduct dieser letzteren, Hemipinsäure. Wendet man dagegen einen möglichst kleinen Ueberschufs von Platinchlorid an, so bildet sich fast kein Cotarnin, sondern es erscheint nunmehr die neue Platinverbindung neben Opiansäure und Hemipinsäure.

Für den basischen Körper, welcher in der neuen Platinverbindung enthalten ist, schlage ich aus Gründen, die weiter unten verständlich werden, den Namen Narcogenin vor.

Das Narcogeninplatinchlorid krystallisirt in langen Nadeln von hellorangegelber Farbe, welche durch Farbe sowohl als Krystallform, besonders aber durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, sich von den correspondirenden Verbindungen des Narcotins und Cotarnins unterscheiden. Die beiden letzteren erfahren keine Veränderung durch Behandlung mit Ammoniak, aufser dafs sie eine etwas dunklere Farbe annehmen; Narcogeninplatinchlorid dagegen wird durch die Einwirkung des Ammoniaks blasser und erleidet unter Mitwirkung der Wärme eine vollständige Zersetzung.

Die zu den folgenden Bestimmungen verwendeten Salze waren sämmtlich von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,6455 Grm. Narcogeninplatinchlorid hinterliefsen nach

der Verbrennung 0,118 Grm. = 18,03 pC. Platin; Atomgewicht: 6841.

II. 0,6008 Grm. gaben 0,1088 Grm. = 18,10 pC. Platin; Atomgewicht: 6814.

III. 1,1735 Grm. gaben 0,2105 Grm. = 17,93 pC. Platin; Atomgewicht: 6879.

IV. 0,5803 Grm. eines anderen Salzes, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt worden war, gaben 0,1076 Grm. = 18,54 pC. Platin; Atomgewicht: 6653.

Die folgenden analytischen Resultate betrachte ich mehr als Annäherungswerthe, da es aufserordentlich schwierig ist, das Narcogeninplatinchlorid ganz frei von fremden Einmengungen zu erhalten.

I. 0,390 Grm. Narcogeninplatinchlorid gaben 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser.

II. 0,2665 Grm. Salz gaben 0,3955 Grm. Kohlensäure und 0,1002 Grm. Wasser.

III. 0,286 Grm. Salz gaben 0,4255 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

In Procenten:

	I.		II.		III.
Kohle	40,83	—	40,47	—	40,57
Wasserstoff	3,98	—	4,12	—	4,23.

Aus diesen Zahlen läfst sich für das Narcogeninplatinchlorid folgende Formel ableiten:

$$C_{36}\ H_{19}\ N\ O_{10},\ HCl + Pt\,Cl_2$$

			Theorie.		Mittel der Versuche.
C_{36}	2700	—	40,38	—	40,62
H_{20}	250	—	3,73	—	4,11
N	177				
O_{10}	1000				
Pt	1233	—	18,44	—	18,15
Cl_3	1328				
	6688.				

Zur Abscheidung des Narcogenins aus seiner Platinverbindung gedachte ich denselben Weg einzuschlagen, der mich bei

der Zerlegung des correspondirenden Cotarninsalzes zum Ziele geführt hatte. Allein schon durch Aufsieden mit Ammoniak erfolgte vollständige Zersetzung. Der von der dunkeln Mutterlauge abfiltrirte Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser gewaschen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, von neuem filtrit und mit Kali niedergeschlagen. Die auf diese Weise erhaltene Basis stellt ein weifses, aufserordentlich hygroskopisches Pulver dar.

0,2145 Grm. dieses bei 100° getrockneten Niederschlages gaben 0,506 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Versuch		Theorie
Kohle	64,33	—	65,62
Wasserstoff	7,00	—	5,77

Da der gefundene Kohlenstoffgehalt sowohl als Wasserstoffgehalt sich mehr als um ein Procent von dem berechneten entfernt, so stellte ich das Platindoppelsalz direct aus der abgeschiedenen Basis dar, um seine Zusammensetzung mit der ursprünglichen zu vergleichen.

0,9255 Grm. des erhaltenen Salzes gaben 0,1455 Grm. = 15,72 pC. Platin.

Das ursprüngliche Platindoppelsalz enthielt 18,10 pC.

0,3213 Grm. des neuen Platinsalzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5195 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Versuch		Theorie
Kohle	44,09	—	40,38
Wasserstoff	4,15	—	3,73.

Die beiden Platinsalze haben demnach eine durchaus verschiedene Constitution.

Berechnet man das Atomgewicht der Basis aus dem Platingehalt des zweiten Platinsalzes (15,73), so erhält man die Zahl 7846, aus welcher sich mit Zugrundelegung des in demselben

Platinsalze gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes die Formel:

$$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14},\ H\ Cl + Pt\ Cl_2$$

entwickeln läfst.

	Theorie		Versuch
C_{46}	43,70	—	44,09
H_{26}	4,10	—	4,15
N	—	—	—
O_{14}	—	—	—
Pt	15,81	—	15,73
Cl_3	—	—	—

Diese Formel drückt aber die Zusammensetzung des Narcotinplatinchlorids aus.

Dieselbe Gleichheit der Zusammensetzung ergiebt sich bei einer Vergleichung des Kohlenstoffgehaltes in der aus dem Platinsalze abgeschiedenen Basis und der Kohlenstoffprocente des Narcotins. Der in ersterer gefundene Wasserstoffgehalt ist etwas zu hoch, was daher rühren mag, dafs eine sehr geringe Menge Substanz zu der Analyse verwendet wurde. Bei einer Wiederholung des Versuches mit einer Substanz, welche aus Alkohol umkrystallisirt worden war, fand ich 5,62 pC. Wasserstoff.

	Aus dem Narcogeninplatinchlorid abgeschiedene Basis		Narcotin
Kohle	64,33	—	64,61
Wasserstoff	7,00 ; 5,62	—	5,85

Aus Alkohol krystallisirt, besitzt die aus dem Platinsalz abgeschiedene Basis dieselbe Form wie Narcotin, mit welchem sie auch in allen übrigen physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt.

Die eigenthümliche Umsetzung, welche das Narcogenin bei seiner Abscheidung aus dem Platindoppelsalze erlitten hatte, machte eine Untersuchung der Flüssigkeit nothwendig, aus welcher die veränderte Basis ausgeschieden worden war. Die heifse ammoniakalische Flüssigkeit, welche von der abgeschiedenen Basis abfiltrirt worden war, besafs eine dunkelrothe Farbe und setzte beim Abkühlen einen schmutzig weifsen Niederschlag

ab. Ich gofs die Flüssigkeit von diesem Niederschlage ab und behandelte sie mit einem Strome Schwefelwasserstoffgas. Indem ich auch ferner dasselbe Verfahren einhielt, dessen ich mich bei der Abscheidung des Cotarnins aus seinem Platinsalze bedient hatte, erhielt ich eine hellgrün gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Kali Krystalle von der Form des Cotarnins niedergeschlagen wurden.

Diese Krystalle löste ich, nachdem sie mit destillirtem Wasser gewaschen worden waren, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und schlug die Lösung mit Platinchlorid nieder. Das erhaltene Platinsalz hinterliefs nach der Verbrennung 22,42 pC. Platin. Cotarninplatinchlorid enthält 22,88. Die Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften sowohl, als auch der Platinprocente in den Platinverbindungen, beweist die Identität beider Körper.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die Basis, welche in dem Narcogeninplatinchlorid enthalten ist, nicht in isolirtem Zustande bestehen kann; bei ihrer Abscheidung aus demselben zerfällt sie in Narcotin und Cotarnin. Ersteres bleibt auf dem Filter zurück, letzteres ist in dem ammoniakalischen Filtrat aufgelöst, das gleichzeitig Ammoniumplatinchlorür enthält, welches durch Wasserzersetzung aus dem Platinchlorid entstanden ist. Der schmutzige Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen aus dieser Flüssigkeit absetzt, ist vielleicht eine kleine Menge des Magnus'schen Salzes, mit fremden Beimischungen verunreinigt.

Aus folgender Zusammenstellung läfst sich die Zersetzung ersehen, welche das Narcogenin bei seiner Abscheidung erleidet:

2 Aeq. Narcogenin	$C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20}$
+ 2 Aeq. Sauerst. aus d. Wasser, welches bei der Reduction von 2 Aeq Platinchlorid z. Platinchlorür zersetzt wird	O_2
	$= C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{22}$

geben:

	1 Aeq.	Narcotin	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$
+	1 „	Cotarnin	$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_{6}$
+	1 „	Kohlensäure	$C\ O_{2}$
		=	$C_{72}\ H_{38}\ N\ O_{22}$.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Narcotins mit der seiner Zersetzungsproducte, so erklärt sich die Bildung der letzteren auf eine sehr einfache Weise.

Bei der Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Platinchlorid treten als Zersetzungsproducte des Narcotins, Cotarnin, Opiansäure und Kohlensäure auf. Die ebenfalls fast nie fehlende Hemipinsäure ist ein weiteres Zersetzungsproduct der Opiansäure.

	1 Aeq.	Narcotin	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{14}$
+	7 „	Sauerstoff	O_{7}
		=	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{21}$.

geben:

	1 Aeq.	Cotarnin	$C_{25}\ H_{13}\ N\ O_{6}$
+	1 „	Opiansäure	$C_{20}\ H_{9}\ O_{10}$
+	1 „	Kohlensäure	$C\ O_{2}$
+	3 „	Wasser	$H_{3}\ O_{3}$
		=	$C_{46}\ H_{25}\ N\ O_{21}$.

	1 Aeq.	wasserfreie Opiansäure	$C_{20}\ H_{8}\ O_{9}$
+	1 „	Sauerstoff	O
=	2 „	wasserfreier Hemipinsäure	$C_{20}\ H_{8}\ O_{10}$.

Um die Kohlensäureentwickelung zu constatiren, nahm ich die Oxydation mit Platinchlorid in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vor. Die Entbindung von Kohlensäure liefs sich auf diese Art in unzweifelhafter Weise darthun; ihre Menge war sehr gering, was indessen nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dafs auf je 46 Aeq. Kohle nur 1 Aeq. in Kohlensäure verwandelt wird.

Wendet man nur einen sehr kleinen Ueberschufs von Platinchlorid an, so geht die Zersetzung nicht so weit, als in dem vorhergehenden Fall. Es bildet sich jetzt vorzugsweise Narcogeninplatinchlorid, gleichzeitig treten jedoch auch kleine Mengen von Opiansäure und Hemipinsäure aus. Auch Spuren von Cotarnin wurden beobachtet.

	2 Aeq.	Narcotin	$C_{92}\ H_{50}\ N_2\ O_{28}$
+	5 „	Sauerstoff	O_5
			$= C_{92}\ H_{50}\ N_2\ O_{33}$.

geben:

	2 Aeq.	Narcogenin	$C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20}$
+	1 „	Opiansäure	$C_{20}\ H_9\ O_{10}$
+	3 „	Wasser	$H_3\ O_3$
			$= C_{92}\ H_{50}\ N_2\ O_{33}$.

Die Hemipinsäure ist wie oben ein weiteres Zersetzungsproduct der Opiansäure.

Auch in diesem Falle nahm ich die Oxydation in einer Wasserstoffatmosphäre vor, um mich über die Abwesenheit der Kohlensäure unter den Oxydationsproducten zu vergewissern. Erst nach längerem Sieden fing das Kalkwasser an, sich schwach zu trüben. Die Kohlensäureentwickelung in dieser Periode mochte von der Erzeugung einer kleinen Menge Cotarnin aus Narcotin herrühren, welches, wie bereits bemerkt, die Bildung des Narcogenin fafst immer begleitet, oder wahrscheinlicher noch von einer weiteren Oxydation des Narcogenins, wobei er es unter Kohlensäureentbindung in Cotarnin und Opiansäure oder Hemipinsäure zerfällt. Von dieser Zersetzungsweise des Narcogeninplatinchlorids habe ich mich durch einen directen Versuch überzeugt. Beim Kochen dieses Doppelsalzes mit einem grofsen Ueberschusse von Platinchlorid, verwandelt es sich unter Freiwerden von Kohlensäure in Cotarninplatinchlorid und aus der ab-

gedampften Mutterlauge schiefsen, je nach der Dauer der Einwirkung, Krystalle von Opiansäure oder Hemipinsäure an.

Die Umsetzung läfst sich aus folgendem Schema ersehen.

2 Aeq.	Narcogenin	$C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{20}$
9 „	Sauerstoff	O_9
		$= C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{29}$

geben:

	2 Aeq.	Cotarnin	$C_{50}\ H_{26}\ N_2\ O_{12}$
+	1 „	Opiansäure	$C_{20}\ H_9\ O_{10}$
+	2 „	Kohlensäure	$C_2\ O_4$
+	3 „	Wasser	$H_3\ O_3$
			$= C_{72}\ H_{38}\ N_2\ O_{29}$.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Platinchlorid in ähnlicher Weise auch auf andere organische Basen einen zersetzenden Einflufs ausübt und diesem Umstande mögen vielleicht die Abweichungen zuzuschreiben seyn, welche nicht selten bei der Atomgewichtsbestimmung aus dem Platindoppelsalze erhalten werden. — Die Einwirkung des Platinchlorids auf Morphin unter anderen, ist in hohem Grade charakteristisch. Die Mischung nimmt beim Erhitzen eine sehr dunkle Farbe an, welche im reflectirten Lichte schwarz erscheint, es bildet sich das Platinsalz einer neuen Basis, und eine dunkelbraune, körnige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Säure, welche mit Kali und Ammoniak lösliche, mit Silberoxyd ein unlösliches Salz bildet.

Ich habe die erwähnte Zersetzung noch nicht genauer studirt, gedenke aber diese Untersuchung wieder aufzunehmen und hoffe in Kurzem die Ergebnisse derselben mitzutheilen.

Physiologisch-chemische Untersuchungen;

von *C. Enderlin*, Dr. med.

(Schlufs.)

Analyse der Kalbsblutasche.

Ehe ich die bei der quantitativen Analyse der Asche des Kalbsblutes gefundenen Zahlen angebe, will ich einige andere Versuche, mit dem Kalbsblut angestellt, anführen.

A. Frisches Kalbsblut, von alkalischer Reaction, durch Schlagen von seinem Fibrin befreit, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und gepulvert. Beim Siedepunkte coagulirte dasselbe wie gewöhnlich.

Das Blutpulver wurde mit kaltem Wasser extrahirt und der Rückstand auf dem Filtrum mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der filtrirte Auszug hatte eine grünlichrothe Farbe und übertraf an alkalischer Reaction weit das angewendete Blut.

a) *Ein Theil des Filtrates wurde verdampft.* Im Anfange schäumte die Flüssigkeit unter Abscheidung bräunlichgrüner Blättchen, wie dieses bei dem Kochen eines ausgeprefsten Kräutersaftes stattfindet; nach einiger Zeit, bei gröfserer Concentration, bildeten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zusammenhängende Membrane, die sich so oft erneuerten, als sie abgenommen wurden, wie diese Erscheinung beim Verdampfen der Milch hinreichend bekannt ist.

Das eingetrocknete Filtrat wurde verkohlt und verbrannt. Der wässerige Auszug der Asche zeigte sehr starke, alkalische Reaction und enthielt nur:

Dreibasisch phosphorsaures Natron.

Schwefelsaures Alkali und

Chlornatrium und Chlorkalium. Keine Spur kohlensaurer Alkalien.

b) *Der Rückstand auf dem Filtrum* gab eine neutrale Asche, die keine löslichen Salze an Wasser abtrat und mit Säuren nicht aufbrauste. Die Asche bestand blos aus unlöslichen Phosphaten und Eisenoxyd.

B. *Gepulvertes Kalbsblut* wurde in dem Wasserbade mit Alkohol von 30° ausgekocht und der Auszug kochend filtrirt. Das Filtrat hatte eine rothe Farbe und hielt so viel Eiweifs gelöst, dafs es bei dem Erkalten gallertartig coagulirte. Nach 12 Stunden befand sich nur sehr wenig Flüssigkeit über dem Coagulum. Die Oberfläche der Flüssigkeit hatte sich mit einer dicken Haut bedeckt.

Das Coagulum brachte ich auf das Filtrum und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit färbte sich grün und es bildeten sich Häute auf der Oberfläche.

Das eingetrocknete alkoholische Filtrat gab eine sehr alkalische Asche, die mit Säuren nicht aufbrauste und

dreibasisch phosphorsaures Natron und
Kochsalz enthielt.

Das Coagulum gab eine eisenhaltige Asche, sehr alkalisch, deren wässeriger Auszug ebenfalls nur

Dreibasisch phosphorsaures Natron und
Kochsalz enthielt.

Ich komme jetzt zur Schilderung eines Kalbsblutserums, das ganz abweichend war von dem gewöhnlichen Verhalten des Blutserums im Allgemeinen.

Es reagirte etwas stärker alkalisch, als das Blutserum gewöhnlich zu reagiren pflegt.

Es sollte eingeäschert werden und wurde defshalb ein Theil desselben verdampft.

Bei der Siedhitze trat keine Gerinnung ein, sondern es bildeten sich zusammenhängende Membrane von grüngelber Farbe, die sich nach der Abnahme wieder erneuerten. Die Membran-

bildung dauerte bis zum Ende der Verdampfung fort und ich konnte eine grofse Menge sammeln.

Das Serum zeigte im Uebrigen nachfolgendes Verhalten:

a) durch vorsichtige Neutralisation mit Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure entstand ein voluminöser, käseartiger Niederschlag. Alle Proteïnverbindungen wurden gefällt;

b) Zusatz von Alkohol brachte eine Fällung hervor. Beim Kochen löste sich der Niederschlag wieder auf.

Ich fällte nun durch verdünnte Schwefelsäure in dem Reste des Serum's das Eiweifs, reinigte dasselbe durch wiederholtes Auflösen in Kali und Wiederfällung durch verdünnte Schwefelsäure, so wie durch Behandlung mit Alkohol und Aether von allen fremdartigen Substanzen, um die Analyse zu machen.

Auf gleiche Art wurden die gesammelten Häute behandelt.

Beide Substanzen wurden bei 100° getrocknet und verbrannt. Ich bezeichne dieselben mit A und B.

A. 0,350 Grm. gaben 0,673 Kohlensäure und 0,222 Wasser.

Dieses entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff = 53,143
Wasserstoff = 6,860

B. *(Membrane.)* 0,420 Grm. gaben 0,816 Kohlensäure und 0,271 Wasser.

Dieses entspricht in 100 Th. folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff = 53,570
Wasserstoff = 7,140.

Die Bestimmung des Stickstoffes habe ich für überflüssig erachtet.

Die Analyse läfst über die Identität der beiden Substanzen, so wie über die Proteïnnatur beider nicht den geringsten Zweifel.

Was ist nun die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens des Kalbsblutserums?

Berzelius hat schon vor mehr als dreifsig Jahren beobachtet (Schw. J.), dafs sich bei dem Verdunsten des mit kaltem

Wasser bereiteten Auszuges des zur Trockenheit verdunsteten und in Staub verwandelten Serums, auf der Oberfläche starke Häute bilden, und dafs die Flüssigkeit vor der vollkommenen Eintrocknung gallertartig wird.

Scherer beobachtete später ebenfalls (Handwörterbuch der Chemie von J. L. und Pogd.), dafs, wenn man in gelinder Wärme verdunstetes und feingepulvertes Blutserum auf einem Filter mit kaltem Wasser auswäscht, ein gallertartiger Rückstand bleibt, und dafs das Waschwasser beim Kochen nicht coagulirt, sondern dafs sich bei dem Verdampfen durchsichtige Häute bilden.

Diese beiden Beobachtungen von Berzelius und Scherer sind ganz ähnlich der oben unter (A) mitgetheilten.

Es ist ferner durch frühere Versuche bekannt (Handwörterbuch der Chemie) und ich kann es durch eigene bestätigen, dafs man dem Blutserum die Eigenschaft, in der Siedhitze zu gerinnen, durch Versetzen mit etwas Aetzkali oder Natron nehmen kann, und dafs sich dann bei dem Abdampfen an der Luft auf der Oberfläche Häute bilden, die sich nach der Abnahme wieder erneuern, und die die nämliche Zusammensetzung besitzen, wie die Haut, die sich auf der Milch bildet (Scherer).

Nach diesen Thatsachen konnte ich die oben erwähnten, eigenthümlichen Eigenschaften des Kalbsblutserums nur von einer gröfseren Menge Alkali ableiten, um so mehr, als das Blut alkalischer reagirte wie sonst.

Jüngst habe ich nun (5 — 6 Monate nach der Untersuchung obigen Kalbsblutserums) eine Umwandlung eines normal in der Siedehitze gerinnenden (geschlagenen) Blutes in nicht gerinnendes, membranebildendes, beobachtet, wo zugleich über die Ursache dieser Eigenschaftsänderung kein Zweifel walten kann. Die Beobachtung wurde ebenfalls an Kalbsblut gemacht. Frisches Blut wurde (von dem Faserstoffe befreit) in zwei Theile getheilt: A und B.

A wurde abgedampft und coagulirte wie gewöhnlich in der Siedehitze.

B blieb in einem geheizten Zimmer, dessen Temperatur zwischen 15° — 20° schwankte, einige Tage stehen (4 — 5 Tage).

Nach dieser Zeit war die rothe Farbe etwas in das Grünliche übergegangen und ein ammoniakalischer Geruch gab deutlich beginnende Zersetzung (Fäulnifs) des Blutes zu erkennen. Die Gegenwart des Ammoniaks wurde ferner noch erkannt dadurch, dafs über das Blut gehaltenes geröthetes, feuchtes Lackmuspapier gebläut wurde, so wie durch die weifsen Nebel, die sich bildeten, als ich ein mit Essigsäure befeuchtetes Glasstäbchen in die Nähe brachte.

Jetzt wurde das Blut auf das Wasserbad gebracht. Die Gerinnung unterblieb bei dem Siedepunkte, und es begann die Bildung dicker Häute auf der Oberfläche. Feuchtes, geröthetes Lackmuspapier wurde jetzt viel schneller und deutlicher als vorher gebläut. Die Membranenbildung dauerte ohngefähr eine Viertelstunde fort.

Nach dieser Zeit wurden feuchte Reagenspapiere nicht mehr verändert und das Blut coagulirte jetzt wie gewöhnlich.

Diesen Versuch wiederholte ich noch einmal mit Kalbsblut, so wie mit Ochsenblut. Bei dem Ochsenblute beobachtete ich noch eine nicht minder auffallende Erscheinung.

Nachdem die oben angegebene Farbenänderung in das Grünliche und ein ammoniakalischer Geruch sich zu erkennen gaben, brachte ich einen Theil dieses Blutes ebenfalls auf das Wasserbad. Es unterblieb wie oben die Gerinnung, aber Membranbildung trat ein.

Den gröfsten Theil des Blutes liefs ich noch länger stehen (6 — 7 Tage) und ich bemerkte zu meinem Erstaunen, dafs nach dieser Zeit, die ich nicht genau angeben kann, was jedoch unwesentlich ist, das ganze Gefäfs von einem Coagulum erfüllt

war, das, die Farbe abgerechnet, ganz dem bei der freiwilligen Säuerung der Milch zu beobachtenden (Dickmilch) ähnlich war. Das früher sehr alkalische Blut war jetzt neutral geworden. Ich bemerkte selbst eine sehr schwache, saure Reaction.

Hier hat man, der äufseren Erscheinung nach, eine Umwandlung des Albumins des Blutserums in Caseïn der Milch, so wie andrerseits eine Zurückführung des letzteren wieder in Albumin. In dem letzten Versuch fand aufserdem eine freiwillige Coagulation des aus dem Albumin gebildeten Caseïns (durch auftretende Milchsäurebildung?) statt. Nur die oberflächlichste Beobachtung aber könnte hier eine eigentliche chemische Metamorphose, eine Umlagerung der Atome u. s. w., voraussetzen; es scheint uns gerade aus diesen Beobachtungen sonnenklar die gänzliche Abhängigkeit der Erscheinungsform einer und derselben Substanz, des Proteïnschwefels, so wie seiner verschiedenen Eigenschaften von den mit ihm verbundenen mineralischen Substanzen und der Quantität derselben hervorzugehen.

Durch die Entwickelung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, also durch das Auftreten einer gewissen Quantität Alkalis, änderten sich die Eigenschaften des Blutalbumins. Es verlor seine Fähigkeit in der Siedhitze zu gerinnen, und zeigte im Gegentheil das Verhalten des Caseïns. Mit dem Entweichen des flüchtigen Alkalis legte das Albumin sein fremdes Gewand ab und erschien wieder mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften. Was die freiwillige Gerinnung in dem letzten Versuche betrifft, so kann man über die Ursache derselben eben so wenig zweifelhaft seyn. Es ist die Säurebildung und dadurch die Neutralisation des alkalisch reagirenden Salzes.

Hier eine Milchsäurebildung anzunehmen, dazu berechtigen alle Thatsachen; allein den Beweis zu führen, dafs die hier aufgetretene Säure wirklich Milchsäure war, war mir anderer Beschäftigungen wegen nicht möglich, und es mufs dieses einem späteren Versuche überlassen bleiben.

So viel geht aus dem angegebenen hervor, dafs die Milchsäurebildung nicht so rasch erfolgt, uud dafs ihr eine Ammoniakbildung vorausgeht. Die Bildung beider aber, der Milchsäure und des Ammoniaks, ist Folge einer wahren Fäulnifs.

Etwas ganz ähnliches (in der Succession der Erscheinungen) beobachtete ich neuerlichst bei dem Urin eines Typhuskranken, der mir von Hrn. Gerichtsarzt Dr. Metz zur Untersuchung übergeben worden.

Der Urin war, als ich ihn erhielt, ganz klar, kaum sauer, reich an Harnsäure und hielt sehr viel Eiweifs gelöst.

Nach zwei Tagen trat alkalische Reaction (Bildung von kohlensaurem Ammoniak) ein, und erst nach 5 — 6 Tagen wurde der Urin sehr sauer. Mit dem Auftreten der Säure (Milchsäure?) fiel alles gelöste Eiweifs zu Boden. Die saure Reaction dauerte ohngefähr 12 — 14 Tage an, schien selbst zuzunehmen, und dann trat neue ammoniakalische Fäulnifs und stark alkalische Reaction ein. Eine nähere Untersuchung dieses Urins wird später folgen.

Bei meinen Versuchen, künstliches Blutserum zu machen (sit venia verbo), zu denen ich durch die Ergebnisse der Aschenanalyse geführt worden, habe ich einige Beobachtungen gemacht, die ich hier, da sie einen weiteren Beleg für das oben Ausgesprochene abgeben können, anführen will.

a) Als ich unlösliches Albumin (von allen Mineralsubstanzen durch verdünnte Säuren befreit) in gewöhnlichem, phosphorsaurem Natron ($2\,NaO, HO + PO_5$) auflöste, gelang es mir zweimal, eine Lösung zu erhalten, die beim Sieden coagulirte.

b) Löste ich dagegen das Albumin in basisch phosphorsaurem Natron ($3\,NaO + PO_5$) auf, so erhielt ich immer eine gesättigte Auflösung, die beim Kochen nicht coagulirte, sich gar nicht veränderte, dagegen durch Neutralisation mit Säuren in dicken Flocken gefällt wurde.

c) Liefs ich eine Lösung von Albumin in gewöhnlichem,

phosphorsaurem Natron (2 NaO, HO + PO_5) so lange in dem warmen Zimmer stehen, bis Ammoniakbildung eintrat, und dampfte jetzt die Lösung in einer Schale ab, so zeigte sich Membranbildung.

d) Stumpfte ich eine Lösung von Albumin in basischem, phosphorsaurem Natron (3 NaO + P O_5) mit verdünnter Essigsäure etwas ab, so wurde die Flüssigkeit bei dem Kochen ganz trübe, dick, undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen. Nach dem Erkalten nahm die Trübung immer wieder etwas ab, bei neuem Erhitzen wieder zu.

e) Einmal beobachtete ich, dafs Milch, die ich mit etwas phosphorsaurem Natron versetzte, beim Sieden gerann, wie Eiweifs.

Diese Versuche sind mir nicht immer gleich gut geglückt, und sie sind überhaupt noch zu wenig ausgeführt, als dafs ich jetzt schon wagen dürfte, weitere Betrachtungen daran zu knüpfen.

In einer späteren Abhandlung werde ich die Versuche, die ich über die Verdauung und Blutbildung überhaupt begonnen habe, mittheilen und dort erst wird es mir möglich seyn, die Processe der Verdauung und Blutbildung einer näheren Analyse zu unterwerfen.

100 Theile Asche des Kalbsblutes enthalten:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile.*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	30,180
Chlornatrium und Chlorkalium	52,650
Schwefelsaures Natron	2,936

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile.*

Phosphorsaure Kalk- und Talkerde	3,490
Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd .	9,277
	98,533.

Die Phosphorsäure der löslichen Salze wurde in dieser Blutasche durch Blei bestimmt.

Nach der Entfernung der Schwefelsäure und des Chlors aus der mit Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit, wurde die Phosphorsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Das phosphorsaure Bleioxyd wurde gewogen, in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, aus dem letzteren die Menge des Bleioxydes berechnet und die Menge der Phosphorsäure aus dem Verluste gefunden.

Von der Asche des Kalbfleisches und der Kalbsgalle, die ich qualitativ analysirt habe, wird beim Ochsenfleische und der Ochsengalle die Rede seyn.

Analyse der Ochsenblutatsche.

Ich habe eine Bestimmung des absoluten Eisengehaltes des Ochsenblutes nach folgender Methode gemacht.

1460,40 Grm. Ochsenblut verdünnte ich mit dem fünffachen Volumen reinen Wassers, und leitete so lange einen Strom Chlorgas in die Flüssigkeit, bis sowohl das, im Anfang braune, Coagulum, als die Flüssigkeit vollkommen entfärbt waren. Man erhält so alles Eisen mit den Alkalien und dem Kalke in der Lösung, die Proteinsubstanzen in Verbindung mit chloriger Säure (nach Mulder) in dem Coagulum.

Die kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde von dem Coagulum abfiltrirt und letzteres so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, als in der abfliefsenden Flüssigkeit noch Eisen durch Reagentien angezeigt wurde.

Das hinreichend concentrirte Filtrat wurde mit Weinsteinsäure im Ueberschufs versetzt, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt. In dem Filtrate fällte ich das Eisen durch

Schwefelammonium, verwandelte das Schwefeleisen in Eisenoxyd und wog

1460,40 Grm. gaben 1,136 Eisenoxyd = 0,0777 pC.

Berzelius hat früher eine Analyse des Ochsenblutes (1807) angestellt. Er giebt (Schw. J. u. Gmelins Handbuch) folgende Salze an:

Milchsaures Natron.
Salzsaures Natron und Kali.
Natron.

Es sind damals phosphorsaure und schwefelsaure Alkalien, so wie die phosphorsauren Erdsalze übersehen worden, die nie fehlen. Coagulirt man eine gröfsere Quantität Blut in der Wärme und fällt das Serum mit einem Barytsalze, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurem und schwefelsaurem Baryt.

100 Theile Ochsenblutasche enthalten nach meiner Analyse:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile:*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	16,769
Chlornatrium	59,340
Chlorkalium	6,120
Schwefelsaures Natron	3,855

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*

Phosphorsauren Kalk und Magnesia	4,190
Eisenoxyd mit phosphorsausem Eisenoxyd . .	8,277
Gyps und Verlust	1,449
	100,000.

Ehe ich zur Asche des Fleisches und der Galle übergehe, will ich noch drei Analysen, einer Ochsenblutasche, einer Hasenblutasche und einer Hammelsblutasche anführen, in denen die in Wasser unlöslichen Bestandtheile nicht getrennt wurden.

I. *Ochsenblutasche.*

100 Theile enthalten:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile:*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	18,165
Chlornatrium und Chlorkalium	64,730
Schwefelsaures Natron	4,150

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*

Phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde, Phosphorsaures Eisenoxyd	11,130
Gyps und Verlust	1,825
	100,000.

II. *Hammelsblutasche.*

100 Theile enthalten:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile:*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	13,296
Chlornatrium und Chlorkalium	66,570
Schwefelsaures Natron	5,385

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*

Phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde, Phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyd .	13,920
Gyps und Verlust	0,829
	100,000.

III. *Hasenblutasche.*

100 Theile Asche enthalten:

A. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	28,655
Chlornatrium und Chlorkalium	50,324
Schwefelsaures Natron	3,721

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile:*

Phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde Phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyd .	16,509
	99,209.

Die Asche des Blutes und Herzfleisches eines anderen Hasen enthielt zweifach basisch phosphorsaures Natron, und die Asche zeigte nur geringe alkalische Reaction.

Analyse der Ochsenfleischasche.

Analysen des Muskelfleisches besitzen wir von Berzelius und Braconnot.

Berzelius führt (Gmelin's Chemie) folgende Salze an:

Milchsaures und salzsaures Natron.

Phosphorsaures Natron und phosphorsauren Kalk.

Braconnot (Gmelin's Chemie, Analyse des Ochsenherzes) giebt an:

Milchsaures Kali und phosphorsaures Kali.

Chlorkalium.

Phosphorsauren Kalk.

(Ein Ammoniaksalz und freie Säure).

Nach meinen Untersuchungen ist die Asche des Ochsenfleisches identisch mit der des Blutes. Sie reagirt sehr alkalisch, braust mit Säuren nicht auf und enthält:

Phosphorsaure Alkalien (sehr viel).

Schwefelsaure Alkalien.

Chlornatrium und Chlorkalium.

Phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde und

Phosphorsaures Eisenoxyd.

Wie die Asche des Ochsenfleisches verhält sich die Asche des Kalbfleisches, Hammelfleisches und Hasenfleisches.

Frisches Fleisch habe ich nie sauer reagirend gefunden, wie dieses häufig angegeben wird. Es zeigte fast immer schwache alkalische Reaction, selten fand ich es neutral.

Dampft man das Wasserextract des Fleisches (Fleischbrühe) auf dem Wasserbade ab, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, versetzt das alkoholische Filtrat tropfenweise mit Schwefelsäure, digerirt die von den schwefelsauren Salzen abfiltrirte Flüssigkeit

mit kohlensaurem Baryt bis zur Neutralität, fällt das Filtrat mit schwefelsaurem Zinkoxyd und dampft das neue Filtrat ab, so erhält man keine Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd. Hieraus und aus der Abwesenheit der kohlensauren Salze in der Asche ergiebt sich hinreichend die Abwesenheit der milchsauren Salze im Fleische.

100 Theile Ochsenfleischasche enthalten:

A. *In Wasser lösliche Bestandtheile.*

Dreibasisch phosphorsaures Natron	45,100
Chlornatrium und Chlorkalium	45,936
Schwefelsaures Alkali (Spur).	

B. *In Wasser unlösliche Bestandtheile.*

Phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde und phosphorsaures Eisenoxyd.	6,840
	97,876.

Bei der gröfsten Sorgfalt ist es mir nie geglückt, eine kohlenfreie Fleischasche zu erhalten, wie dieses bei dem Blute sehr leicht geht.

Durch die Analyse der Hrn. Dr. Playfair und Böckmann hat sich ergeben, (Handwörterbuch der Chemie von J. L. und Pgd.), dafs die Zusammensetzung der fettfreien Muskelfaser vom Ochsen nicht mehr von der des Ochsenblutes abweicht, als zwei Analysen vom Blute allein oder vom Muskelfleische untereinander abweichen.

	Ochsenblut in 100 Theilen:						
	Playfair		Böckmannn		Ochsenfleisch		
Kohlenstoff	51,950	—	51,965	—	51,83	—	51,893
Wasserstoff	7,165	—	7,330	—	7,56	—	7,590
Stickstoff	17,172	—	17,173	—	17,15	—	17,160
Sauerstoff	19,295	—	19,115	—	19,23	—	19,127
Asche	4,418	—	4,413	—	4,23	—	4,230.

Diese in physiologischer Hinsicht so wichtige Uebereinstimmung der Zusammensetzung der Muskelfaser mit der des Blutes, wird noch vollkommener durch die ganz gleichen Aschenbestandtheile. Die grofse Menge löslicher Salze und besonders des phosphorsauren Natrons mufs auffallen, und scheint mir in diätetischer Hinsicht höchst wichtig. Man kann jetzt, nachdem was schon an mehreren Stellen über die Salze vorgebracht worden, über die Ursache der leichten Verdaulichkeit des Fleisches nicht mehr im Zweifel seyn, so wie der Vorzug der Fleischnahrung überhaupt durch diese Thatsache klar in die Augen springt.

Ist unsere schon angedeutete Ansicht richtig, dafs die Salze, insbesondere das phosphorsaure Natron und Chlornatrium und nicht das hypothetische Pepsin und die Milchsäure u. s. w. die verdauenden Agentien sind, so müssen diejenigen Nahrungsmittel die verdaulichsten seyn, deren Asche viel phosphorsaures Alkali und Chlornatrium enthält, z. B. Fleisch, grüne Hülsenfrüchte, Bohnen, Erbsen u. s. w., wie dieses die Erfahrung in der That ergeben hat; es mufs ferner diejenige Zubereitungsart die beste seyn, durch die die Salze nicht entfernt werden. Das gebratene Fleisch (abgesehen von der Rinde) wird verdaulicher seyn als ausgekochtes, aber am verdaulichsten mufs jedenfalls das rohe seyn.

Die gröfsere oder geringere Verdaulichkeit des Fleisches verschiedener Thiere möchte vorzüglich von der Quantität und Qualität der Aschenbestandtheile abhängen. Allein hier wie überall in der chemischen Physiologie, ist noch viel zu erforschen. Wie wenig man aber im Allgemeinen das wahre Verhältnifs ahnt, mag daraus hervorgehen, dafs noch in der neuesten Zeit das Kochsalz, dessen Werth als Speisezusatz längst anerkannt, wenn auch das ursächliche Verhältnifs nicht eingesehen wurde, in eine Categorie mit dem Pfeffer und anderen Gewürzen gestellt wird, ja dafs man geradezu dasselbe als das vorzüglichste Gewürz erklärt.

Derselbe Naturforscher, der die ebenerwähnte Ansicht auf-

stellt, nimmt auch in der Galle ein organisches Alkali an, ähnlich den Pflanzenalkaloiden; mit diesem Alkaloid denkt er sich ferner die vorhandene Oelsäure in Verbindung. Von diesem organischen Alkali soll die alkalische Reaction der Galle abhängen. Das in der Galle durch Weingeist entstehende Coagulum hält derselbe für eine dem Speichelstoff ähnliche Materie und was dergleichen mehr ist (Müller's Physiologie).

Analyse der Ochsengalle (der Asche).

Die Ochsengalle wurde von Berzelius, Thénard und L. Gmelin analysirt.

Berzelius (Gmelin's Chemie) führt folgende Salze an: (1807)

Milchsaures Alkali.
Chlornatrium.
Phosphorsaures Natron.
Alkali (mit Gallenstoff verbunden).
Phosphorsauren Kalk.

Thénard führt an (Gmelin's Chemie):

Phosphorsäures Natron und Natron.
Schwefelsaures Natron und salzsaures Natron.
Phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Eisen (Spur).

L. Gmelin giebt an:

Doppeltkohlensaures Ammoniak.
Essigsaures, ölsaures, talgsaures, cholsaures, doppeltkohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron und etwas Kali.
Phosphorsauren Kalk.

Mehrfache Analysen der Asche der Ochsengalle ergaben mir immer:

Kohlensaures Alkali und salzsaures Alkali.
Dreibasisch phosphorsaures Alkali.
Schwefelsaures Alkali.

Phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Bittererde und
Phosphorsaures Eisenoxyd.
Kohlensauren Kalk (nicht immer).

Ich bemerke hierzu folgendes:

a) Das kohlensaure Natron in der Asche ist allein als Product der Verbrennung des choleïnsauren Natrons zu betrachten; denn die Galle enthält kein kohlensaures Natron, was sich daraus ergiebt, dafs die auf dem Wasserbade abgedampfte, rohe Galle nach dem Auflösen in Alkohol kein kohlensaures Natron zurückläfst (J. Liebig, Annalen der Chemie Bd. XLVII S. 3).

b) Der kohlensaure Kalk in der Asche ist Product der Umsetzung eines Theils des gebildeten kohlensauren Natrons mit dem bisweilen vorhandenen Gyps. Daher seine Anwesenheit nicht constant.

c) Das kohlensaure Natron in der Asche ist ferner nicht Product der Verbrennung von margarinsaurem, talgsaurem (oder ölsaurem)' Natron. Denn wären die fetten Säuren als Seifen in der Galle, so müfsten sie mit der gröfsten Leichtigkeit durch verdünnte Säuren abgeschieden werden. Allein es erfolgt durch verdünnte Säuren keine Abscheidung von Margarinsäure und Talgsäure (J. Liebig in: die Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie etc.).

d) Von milchsaurem und essigsaurem Natron kann das kohlensaure Natron in der Asche auch nicht herrühren, denn die Galle enthält, wie ich gefunden habe, keine milchsauren und essigsauren Alkalien.

e) Die alkalische Reaction der frischen Galle kann nur bedingt seyn durch dreibasisch phosphorsaures Natron und choleïnsaures Natron, was ebenfalls eine schwache, alkalische Reaction besitzt.

f) Das kohlensaure Ammoniak in L. Gmelin's Analyse ist als Product der Fäulnifs zu betrachten.

Die Salze der Galle sind also nach obigem:

Choleïnsaures Natron (Gallensaures Natron)
Dreibasisch phosphorsaures Natron,
Schwefelsaures Alkali,
Chlorkalium und Chlornatrium,
} lösliche Salze.

Phosphorsaure Kalkerde,
Phosphorsaure Bittererde,
Phosphorsaures Eisenoxyd und
Schwefelsaurer Kalk (zuweilen).

Bei der Abdampfung der vom Schleim durch Filtriren befreiten Ochsengalle beobachtete ich mehrmals Membranbildung. Gewöhnlich waren solche Gallen stärker alkalisch; bei der Galle des Schweines beobachtete ich auch zweimal die Bildung von Häuten beim Abdampfen. Daraus ist ein geringer Gehalt an Proteïnverbindungen ersichtlich.

Die Asche der Häute war neutral und enthielt phosphorsauren Kalk mit Spuren von Chlornatrium.

Die Asche des ausgewaschenen Gallenschleimes war ebenfalls neutral und enthielt phosphorsauren Kalk und etwas schwefelsauren Kalk.

Aeschert man das Alkoholextract der rohen Galle ein, so erhält man eine stark alkalische Asche, die fast nur aus kohlensaurem Natron besteht, mit Spuren von phosphorsaurem Natron und Chlornatrium.

Nach einer Bestimmung beträgt der Gehalt an phosphorsaurem Natron ($3 NaO, PO_5$) 12,410 pC., an Eisenoxyd 0,950 pC.

Eine vollständige Analyse der Asche der Ochsengalle werde ich später mittheilen.

Wie sich die Asche der Ochsengalle verhält, verhält sich die Galle des Schweines, Hasen und Schafes.

Auffallender Weise habe ich zweimal in der Asche der Kalbsgalle keine kohlensauren Salze gefunden. Die Asche reagirte sehr alkalisch und enthielt dreibasisch phosphorsaures Natron,

schwefelsaures Alkali, Chlorkalium, Chlornatrium und phosphorsäure Erdsalze nebst einer Spur Eisenoxyd. Nach diesem mufs es scheinen, dafs die Galle der Thiere nicht immer gleich constituirt ist, was übrigens auch aus einigen Beobachtungen L. Gmelin's (Tiedemann und Gmelin, die Verdauung nach Versuchen) hervorzugehen scheint, die ich hier anführe.

a) Die Galle von Cyprinus lenoiscus hinterläfst als Asche Gyps, viel schwefelsaures Natron, ohne alles kohlensaure Alkali.

b) Die Galle von Cyprinus Alburnus hinterläfst als Asche viel schwefelsaures Natron, Chlornatrium, phosphorsauren Kalk und schwefelsauren Kalk.

c) Die Galle von Cyprinus barbus läfst, beim Abdampfen sich mit einer krystallinischen Haut bedeckend, 19,3 dunkelpistaciengrünen, trüben, krystallinischen Rückstand, aus dem eigenthümlichen Stoffe, etwas Farbstoff und viel schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk bestehend, die auch bei der Einäscherung bleiben.

d) Galle von Salmo Fario liefert beim Abdampfen einen dunkelbraunen, undurchsichtigen, nicht krystallinischen Rückstand, dann als Asche viel schwefelsaures Natron (kein kohlensaures Natron), wenig schwefelsauren und phosphorsauren Kalk nebst einer Spur von kohlensaurer Kalkerde und Bittererde *).

Eine zweite Abhandlung wird sich mit dem Blute einiger Vögel beschäftigen und in einer dritten werde ich meine Versuche über die Verdauung, die ich seit einiger Zeit begonnen habe, mittheilen.

(Die zu dieser Abhandlung gehörenden Versuche über den Darmcanalinhalt eines Hasens etc., sind am Schlusse dieses Heftes angehängt.)

*) Es ist mir neuerlichst gelungen, in drei Versuchen geringe Quantitäten choleïnsauren Natrons in dem Blute (des Kalbes und des Ochsen) unzweideutig nachzuweisen. Das Weitere kann ich erst in einer späteren Notiz mittheilen. E.

Ueber den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen;

von *Hermann Kopp*,

außerordentlichem Professor der Physik und Chemie zu Gießen.

---

§. 1. In zwei früheren Abhandlungen (diese Ann. Bd. XLI. S. 79 u. 169) habe ich einige Regelmäfsigkeiten besprochen, welche sich in Bezug auf die specifischen Volume *) analoger chemischer Verbindungen aus der organischen Chemie — d. h. vorzugsweise flüssiger chemischer Verbindungen zeigen. — Diese Art von Verbindungen eignet sich vorzüglich, um in ihrer Bearbeitung entscheiden zu lassen, welche Betrachtungsweise in Betreff des specifischen Volums von Verbindungen die jetzt vorzuziehende sey; aus wenigen Elementen bestehend, die sich in den verschiedenartigsten Verhältnissen vereinigen, lassen die organischen Verbindungen die Volume, welche man diesen Elementen in Verbindungen beizulegen hat, mit gröfserer Wahrscheinlichkeit bestimmen, als die meisten anderen Klassen zusammengesetzter Körper. Es sind eben so die flüssigen organischen Verbindungen die einzigen, welche eine Berücksichtigung der Temperatur bei der Untersuchung der specifischen Volume erlauben; es fällt aufserdem bei ihnen die Unsicherheit weg, welche für feste Verbindungen aus

---

*) Der Begriff des specifischen Volums ist bekannt; die specifischen Volume der Körper sind die Quotienten aus ihrer Dichtigkeit in ihr Atomgewicht, es sind die relativen Volume, welche solche Gewichtsmengen verschiedener Körper einnehmen, die im Verhältnifs der Atomgewichte dieser Körper stehen. Wer der atomistischen Theorie, wie sie von den meisten Chemikern aufgefafst wird, anhängt, kann auch das specifische Volum eines Körpers definiren als das relative Volum Eines Atoms desselben *sammt der es umgebenden Wärmesphäre*.

der Möglichkeit des Dimorphismus hervorgeht, dafs nämlich derselben Verbindung zwei verschiedene specifische Gewichte angehören können. So grofse Vortheile für die Untersuchung aber auch in allen diesen Beziehungen die organischen Flüssigkeiten bieten, so sind sie doch nicht hinreichend, uns eine definitive Ansicht über ihre Constitution nach Volumen aufstellen zu lassen; bei denjenigen Verbindungen, zu deren Untersuchung die meisten Hülfsmittel vorliegen, zeigt sich besonders deutlich, wie mangelhaft die Hülfsmittel zu einer Untersuchung überhaupt noch sind. Wir stehen noch ganz im Anfang der Erkenntnifs, wie das specifische Gewicht einer Substanz von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt, und vor nichts müssen wir uns mehr in Acht nehmen, als davor, den ersten Resultaten unserer beschränkten Erkenntnifs zu viel Wichtigkeit beizulegen, — jede scheinbare Regelmäfsigkeit, die wir zu finden glauben, als ein umwandelbares Naturgesetz zu betrachten.

§. 2. Diese Bemerkungen glaube ich vorausschicken zu müssen, wenn ich hier eine Arbeit mittheile, die unter ihren Resultaten eine höchst einfache Formel enthält, welche die Dichtigkeit einer sehr grofsen Menge chemischer Verbindungen in sich einschliefst. Die Uebereinstimmung der Berechnungen aus dieser Formel mit den sicheren Beobachtungen ist im Allgemeinen so grofs, dafs man, durch sie verleitet, der Formel mehr theoretische Wichtigkeit beilegen könnte, als sie verdient, dafs man vergessen könnte, wie die Annahmen, die zu der Aufstellung dieser Formel hinführen, den überzeugendsten Beweis abgeben von unserer Unwissenheit in Betreff der nothwendigsten Vorkenntnisse, welche die Aufstellung einer sicheren Theorie über das specifische Gewicht der flüssigen chemischen Verbindungen voraussetzen mufs.

Das Problem, dessen Lösung ich mich in dem Vorliegenden zu nähern suche, ist folgendes: Aus der Kenntnifs der empirischen atomistischen Zusammensetzung einer flüssigen Verbindung

und ihres Siedepunkts, das specifische Gewicht für jede beliebige Temperatur zu berechnen.

Da das specifische Gewicht durch Division des specifischen Volums in das Atomgewicht, welches als bekannt vorausgesetzt ist, erhalten wird, so fällt die Lösung dieses Problems damit zusammen, aus der gegebenen atomistischen Zusammensetzung und dem gegebenen Siedepunkt einer Flüssigkeit ihr specifisches Volum für jede beliebige Temperatur zu berechnen.

Ich beschränke mich in dem Vorliegenden auf solche Verbindungen, deren Bestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor oder Schwefel sind.

Ungeachtet der Unvollkommenheiten, welche diesem ersten Versuch, jenes Problem zu lösen, anhängen, glaube ich doch die Veröffentlichung desselben wagen zu müssen, da hierdurch vielleicht zum vielseitigeren Studium der Umstände Anlafs gegeben wird, deren Unbekanntseyn die jetzt vorliegende Arbeit nur als eine der Lösung des Problems entfernt sich nähernde erscheinen läfst.

§. 3. Ich habe früher gezeigt, dafs solche Reihen analoger Verbindungen, wo die atomistischen Formeln von je zwei Gliedern sich immer um denselben Complex von Elementen unterscheiden, eine constante Differenz der specifischen Volume zeigen. Ich gab z. B. an, dafs alle Aethylverbindungen ein um 234 gröfseres specifisches Volum haben als die entsprechenden Methylverbindungen, alle Säurehydrate ein um 534 kleineres specifisches Volum als die entsprechenden Aetherarten u. s. f. (diese Anal. Bd. XLI S. 81 ff.).

Ich habe weiter gezeigt, dafs, wenn in einer Verbindung der eine Bestandtheil durch einen andern Körper successive vertreten wird, die Gröfse, um welche sich das specifische Volum der ursprünglichen Verbindung durch eine solche Substitution ändert, proportional ist der Anzahl der substituirten Atome. — Ich gab z. B. an, dafs, wenn in einer Verbindung x Atome

Wasserstoff durch x Atome Chlor vertreten werden, das specifische Volum der neuen Verbindung um x. 80 gröfser ist, als das der früheren (diese Annal. Bd. XLI S. 174 ff.)

§. 4. Alle diese Zahlenbestimmungen gab ich nur als annähernde (diese Annal. Bd. XLI S. 81 u. 175). Ich hob hervor, dafs die specifischen Volume der Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen verglichen werden müssen, als welche wir gleichweit von den Siedpunkten abstehende betrachten können (diese Annal. Bd. XLI S. 184), dafs aber die Beobachtungen der specifischen Volume für Temperaturen gelten, welche ungefähr gleichweit vom Nullpunkt der Thermometerscale entfernt sind (für mittlere Wärmegrade). Die Differenzzahlen, welche ich mitgetheilt hatte, konnten somit nur annähernde Bestimmungen seyn, denn sie sind aus Beobachtungen abgeleitet, die nicht bei correspondirenden Temperaturen angestellt waren. Die Berechnungen aus meinen annähernden Bestimmungen konnten nur da den Beobachtungen sich nahe anschliefsende Resultate geben, wo die verglichenen Verbindungen nahe gleichen Siedepunkt haben; sie mufsten von den Beobachtungen um so mehr abweichende Resultate ergeben, je mehr die Siedpunkte der zu vergleichenden Substanzen untereinander differiren, je weniger die Temperaturen, welche auf dem Thermometer nahe gleiche sind, als nahe correspondirende betrachtet werden können (diese Annal. Bd. XLI. S. 184).

§. 5. Die Unsicherheit, welche dieser Umstand auf die Ermittelung der constanten Differenzzahlen wirft, ist so grofs, dafs ich damals die Abhängigkeit dieser Zahlenwerthe von andern Umständen unberücksichtigt lassen mufste. Es handelte sich in jenen Abhandlungen zunächst nur darum, die Existenz jener constanten Differenzen darzuthun. Ich glaube jetzt zeigen zu können, dafs diese Constanz der Differenz zwischen den specifischen Volumen analoger Verbindungen nur eine specielle Folge einer viel allgemeiner gültigen Regelmäfsigkeit ist.

In meinen früheren Abhandlungen stellte ich die Constanz der Differenz so dar, als ob die letztere bei allen correspondirenden Temperaturen durch eine und dieselbe Zahl auszudrücken sey, als ob die Differenz der specifischen Volume der Aethyl- und Methylverbindungen bei 20° Abstand vom Siedepunkt so grofs sey, als bei 200° Abstand.

Ich konnte die Sache nicht anders darstellen, weil mir damals noch die Anhaltspunkte fehlten, eine Veränderung der Gröfse der Differenz mit einer Aenderung der correspondirenden Temperatur (des Abstands der Temperatur, wofür die Betrachtung des specifischen Volums anzustellen war, von dem Siedepunkt der Substanz) nachzuweisen.

Ich sprach die Constanz der Differenz aus, und diese hat auch statt. Allein die Zahl, welche die Differenz ausdrückt, ist nicht für alle Abstände vom Siedepunkt dieselbe; sie ist variabel.

Ist es eine Absurdität, dafs ich hier von einer Gröfse zugleich als von einer constanten und als von einer variablen spreche? Ich glaube nicht.

Reiner kohlensaurer Kalk hat in der Form als Kalkspath ein gewisses specifisches Gewicht, eine Eigenschaft, die wir an ihm als constant betrachten, im Vergleich zu dem specifischen Gewicht anderer Körper. Und doch ändert sich das specifische Gewicht des Kalkspaths durch Aenderung der Temperatur; in Beziehung auf diese ist es variabel.

Es ist ganz ebenso mit der Constanz der Differenz zwischen den specifischen Volumen analoger chemischer Verbindungen. Alle Aethylverbindungen enthalten in ihrer Formel $C_2 H_4$ mehr, als die entsprechenden Methylverbindungen. Dieser Differenz der Zusammensetzung $C_2 H_4$ entspricht eine Differenz des specifischen Volums, — welche diesem Complex von Elementen eigenthümlich, welche constant ist in so fern, als wir dem Kalkspath eine eigenthümliche, eine constante Dichtigkeit beilegen, —

welche variabel ist, wie die Dichtigkeit des Kalkspaths, in Beziehung auf die Temperatur.

§. 6. Mit der Erkenntnifs der Constanz der Differenz zwischen den specifischen Volumen analoger flüssiger Verbindungen stand folgende Betrachtung im unmittelbarsten Zusammenhang:

Die Aethylverbindungen haben constant ein um etwa 234 gröfseres specifisches Volum, als die entsprechenden Methylverbindungen. Die Gröfse 234 ist als das specifische Volum zu betrachten, welches für C_2 H_4, die Differenz der Formeln der Aethyl- und Methylverbindungen, in seinen Verbindungen anzunehmen ist. Diesem Complex von Elementen C_2 H_4 gehört also in seinen flüssigen Verbindungen ein constantes specifisches Volum an.

In den verschiedenen Aethyl- und Methylverbindungen, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, müssen aber *alle* Atome C, O und H constante specifische Volume haben, sonst könnte der Differenz der Zusammensetzung, C_2 H_4, nicht ein constantes specifisches Volum angehören.

Wenn wir also die Zahlen wüfsten, welche die specifischen Volume von C, von H, von O in ihren flüssigen Verbindungen ausdrücken, so würde eine einfache Addition der specifischen Volume der in einer Verbindung enthaltenen C, H, O das specifische Volum der Verbindung geben.

Allein das specifische Volum einer flüssigen Verbindung ändert sich stark durch die Variation der Temperatur. Betrachten wir das specifische Volum einer Verbindung als die Summe der specifischen Volume der in ihr enthaltenen Bestandtheile, so mufs das Volum von O, von C, von H bei verschiedenen Temperaturen verschieden seyn.

Um also die specifischen Volume aller flüssigen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen für alle Temperaturen berechnen zu können, müfsten wir die

specifischen Volume von C, von H, von O für alle Temperaturen kennen.

Es wären also hier drei unbekannte Gröfsen für alle Temperaturen zu bestimmen.

§. 7. Die specifischen Volume der Flüssigkeiten sind abhängig von der Wärme; sie sind vergleichbar bei Temperaturen, bei welchen die Wärme gleiche Wirkung auf die Flüssigkeiten äufsert, bei den Siedpunkten der Flüssigkeiten oder allgemein bei Temperaturen, wobei die Spannkräfte der Dämpfe der Flüssigkeiten gleich sind. Diese letzteren Temperaturen kennen wir nur für wenige Flüssigkeiten; wir können annähernd statt ihrer gleichweit vom Siedpunkt abstehende als correspondirende betrachten (ich habe diefs in Poggendorffs Annal. Bd. LVI. S. 377 f. besprochen).

Allein diese Substituirung von gleichweit vom Siedepunkt abstehenden Temperaturen an die Stelle solcher, wobei die Dämpfe gleiche Spannkraft haben, ist nur eine Aushülfe, sie entspricht der Wahrheit nicht vollkommen; die Resultate, die aus dieser Substituirung hervorgehen, können nur annähernde seyn, in einigen Fällen entfernen sie sich, gerade auf den Grund dieser nicht ganz richtigen Annahme, beträchtlich von der Wahrheit. Doch läfst sich jetzt noch diese Fehlerquelle nicht verstopfen, und ich mufs hier als correspondirende Temperaturen immer gleichweit vom Siedepunkt abstehende nehmen.

§. 8. Bei der Rechnung nach correspondirenden Temperaturen gilt also für jede Flüssigkeit so zu sagen eine eigene Scale; der Nullpunkt dieser Scale ist der Siedepunkt; jede Temperatur drücken wir aus durch die Anzahl Grade, um welche sie von dem Siedepunkt entfernt ist.

Die specifischen Volume der Flüssigkeiten sind vergleichbar bei correspondirenden Temperaturen; die Volume, mit welchen C, H, O in flüssigen, chemischen Verbindungen enthalten sind, müssen wir ermitteln für correspondirende Temperaturen.

Die Bestimmung der specifischen Volume von C, H, O darf also nicht in der Art versucht werden, dafs wir fragen, welche specifischen Volume haben C, H, O bei 0°, 10°, 20° ...., sondern so, dafs wir zu bestimmen suchen, welche specifischen Volume für C, H, O in einer Verbindung bei 0°, 10°, 20° unter dem Siedepunkt der Verbindung anzunehmen sind.

§. 9. Um also die specifischen Volume von C, H, O für alle correspondirenden Temperaturen bestimmen zu können, müfste man drei aus diesen Elementen bestehende Flüssigkeiten haben, für welche das specifische Volum bei jedem Abstand vom Siedpunkt genau bekannt wäre.

Als solche Flüssigkeiten kenne ich nur Wasser, Aether und Alkohol.

Aus diesen drei Flüssigkeiten lassen sich aber jene drei unbekannten Gröfsen *nicht* ableiten. Gegen eine Ableitung aus ihnen spricht erstlich, dafs das Wasser in Beziehung auf die Aenderung seines specifischen Volums durch Aenderung der Temperatur eine Abnormität zeigt, indem sein specifisches Volum bei einem Abstand vom Siedepunkt ein Minimum erreicht, und bei weiterer Entfernung vom Siedepunkt wieder gröfser wird, wo die specifischen Volume aller anderen Flüssigkeiten immer noch regelmäfsig durch weitere Erkaltung kleiner werden.

Abgesehen hiervon, ist aber zweitens eine Ableitung jener drei unbekannten Gröfsen aus den bekannten specifischen Volumen des Alkohols, Aethers und Wassers unmöglich, weil diese drei Flüssigkeiten nicht drei Bedingungsgleichungen geben, sondern nur zwei. Denn die Bedingungsgleichung, welche sich aus dem Alkohol ableitet, ist nur eine andere Form für die aus Aether und Wasser sich ergebenden Bedingungsgleichungen. Wie nämlich die Zusammensetzung des Alkohols die Summe der Elemente, welche in Aether und Wasser enthalten sind, in sich fafst, so ist auch bei correspondirenden Temperaturen das specifische Volum des Alkohols die Summe der specifischen Volume von Aether

und Wasser, wie ich dies schon früher (Poggend. Ann. Bd. LVI, Seite 373 ff., im Auszug diese Annalen Bd. XLVI, Seite 215 ff.) gezeigt habe.

§. 10. Diese drei Flüssigkeiten geben uns also kein Mittel ab, die specifischen Volume von C, H und O, wenn sie in einer Verbindung enthalten sind, für alle Abstände vom Siedepunkt der Verbindung zu bestimmen. Doch können wir aus ihrer Betrachtung ein für den in Rede stehenden Gegenstand höchst wichtiges Resultat ableiten. 2 H + O (Wasser) und 4 C + 10 H + O (Aether) erfüllen nämlich zusammen bei correspondirenden Temperaturen eben so viel Raum, als 4 C + 12 H + 2 O (Alkohol) obgleich von den erstern beiden Flüssigkeiten Ein Aequivalent im Dampfzustand zwei Volume erfüllt, Ein Aequivalent Alkohol im Dampfzustand hingegen vier. — Also ist für C, und ebenso für H und O, bei gleich weiten Abständen vom Siedepunkt, dafselbe specifische Volum anzunehmen in einer Flüssigkeit, welche im Dampfzustand auf zwei Volume, wie in einer solchen, die im Dampfzustand auf vier Volume condensirt ist. C, H und O haben bei correspondirenden Temperaturen dasselbe specifische Volum in allen Flüssigkeiten, wenn auch diese in Dampf verwandelt verschiedene Condensationen zeigen.

§. 11. Gehen wir jetzt weiter in dem Versuch, die specifischen Volume von C, H und O in den flüssigen Verbindungen für alle Abstände vom Siedepunkt zu bestimmen.

Nach dem Vorhergehenden ist es unmöglich, diese Bestimmungen unmittelbar aus den Beobachtungen für Wasser, Aether und Alkohol vorzunehmen. Es fehlt Eine Bedingungsgleichung. Keine andere aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Flüssigkeit ist auf ihr specifisches Volum, ihre Ausdehnung, ihren Siedepunkt u. s. w. genau genug untersucht, um diese Bedingungsgleichung für jeden Abstand vom Siedepunkt zu geben. Auch darf man zur Bestimmung der specifischen Volume von C, H und O keineswegs drei beliebige Flüssigkeiten

nehmen, wo die Beobachtungen nicht für gleiche Abstände von den Siedepunkten gelten.

Ich verzichtete defshalb auf die Bestimmung der specifischen Volume von C, H und O, bis sich mir Zeit ergeben würde, die Ausdehnung und Dampfelasticität anderer organischer Flüssigkeiten genauer zu bestimmen. Eine jetzt gemachte Wahrnehmung zeigt mir indefs einen Weg, mich diesem Ziel, wenn auch noch in grofser Entfernung, doch etwas zu nähern.

§. 12. Diese Wahrnehmung ist, dafs das specifische Volum einer Verbindung sich nicht erheblich ändert, vielleicht gar nicht, wenn für je zwei Atome Wasserstoff in ihr Ein Atom Sauerstoff substituirt wird *), und die Messung der specifischen Volume der Verbindungen immer bei gleich grofsem Abstand von dem Siedepunkt (richtiger bei Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe) vorgenommen wird.

$C_4 H_8 O_4$ = 750 Grm. Essigsäurehydrat nehmen (da das specifische Gewicht dieser Substanz 1,063 bei 16° nach Mollerat beträgt) einen Raum ein von 705,6 Cubikcentimeter, bei einer Temperatur, die um 104° von dem Siedepunkt der Essigsäure (120° nach Liebig) absteht. Diese 750 Grm. Essigsäurehydrat entstehen aus $C_4 H_{12} O_2$ = 575 Grm. Alkohol, dadurch, dafs in diesem H_4 durch O_2 ersetzt werden. 575 Grm. Alkohol erfüllen aber bei einer Temperatur, die um 104° von dem Siedepunkt des Alkohols (78,4 nach Gay-Lussac) absteht, d. h. bei — 25,°6, einen Raum von 695,4 Cubiccentimeter (nach Gay-Lussac's Bestimmung des specifischen Gewichts zu 0,7923 bei 18° und Muncke's Tabelle über das Volum des Alkohols bei verschiedenen Temperaturen in Gehler's Wörterbuch, Bd. X, Seite 923). Nach diesen Daten differiren die specifischen Volume des Essig-

*) Die Atomgewichte, nach welchen in der vorliegenden Abhandlung die Rechnungen geführt werden, sind folgende: O = 100; H = 6,25; C = 75, N = 88, Cl = 221,3, S = 201.

säurehydrats und des Alkohols bei den angegebenen correspondirenden Temperaturen nur um 1,3%.

Derselbe Procefs, wie bei dem Uebergang des Alkohols in Essigsäurehydrat, das Austreten von 4 Atomen Wasserstoff, die durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt werden, wiederholt sich bei analogen Substanzen; alle Alkoholarten unterliegen ihm unter der Einwirkung von Alkalien bei erhöhter Temperatur. Allein es fehlt hier die Kenntnifs ihres Ausdehnungsvermögens durch die Wärme, um entscheiden zu lassen, ob die alkoholartige Substanz bei correspondirenden Temperaturen dasselbe specifische Volum hat, wie das entstehende Säurehydrat. — Der Holzgeist, $C_2 H_8 O_2$, hat nach Dumas und Peligot's Dichtigkeitsbestimmung ein specifisches Volum = 501,3 bei 20° der Centesimalscale, bei einer um 40 bis 46° vom Siedepunkt (60° nach Kane, 66° nach Dumas und Péligot) abstehenden Temperatur. Es müfste diefs auch das specifische Volum des Ameisensäurehydrats, $C_2 H_4 O_4$, bei einer um 40 bis 46° vom Siedepunkt (98,°5 nach Liebig) abstehenden Temperatur, d. h. bei 58 bis 52° der Centesimalscale, seyn. Allein für diese Temperatur ist das specifische Volum des Ameisensäurehydrats nicht durch die Beobachtungen bekannt; für eine viel niedrigere, für 12°, ist nach Liebig's Beobachtung das specifische Volum dieser Säure = 465,5, ein kleineres, als das oben für eine höhere Temperatur aus der Annahme, das specifische Volum ändere sich nicht durch Substitution von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff, voraus berechnete. Diese Beobachtungen wiedersprechen also dieser Annahme nicht, allein sie können auch nicht als sie beweisend angesehen werden.

Die Differenz zwischen den, für nahe dieselbe Temperatur beobachteten, specifischen Volumen von Holzgeist und Ameisensäurehydrat erscheint hier so bedeutend, weil die beiden Substanzen bei Temperaturen untersucht wurden, die nicht correspondirende sind, zugleich aber dem Siedepunkt so nahe liegen,

dafs jede Abweichung der Beobachtungstemperatur von der eigentlich vorauszusetzenden eine beträchtliche Verschiedenheit im specifischen Volum hervorbringt. Je weiter entfernt die Beobachtungstemperatur von den Siedepunkten zweier Substanzen ist, um so kleiner ist die Ausdehnung einer Flüssigkeit in der Nähe der Beobachtungstemperatur, einen um so kleineren Fehler begeht man, wenn man die Differenz der Siedepunkte vernachlässigt, und nahe dieselben Grade des Thermometers als correspondirende Temperaturen für zwei verschiedene Substanzen betrachtet. — Es gilt dies z. B. für das Kartoffelfuselöl und das Valeriansäurehydrat; ersteres siedet nach Cahours bei 132°, letzteres nach Dumas bei 175°. $C_{10}\ H_{24}\ O_2$ = 1100 Grm. Kartoffelfuselöl erfüllen nach Cahours Beobachtung des specifischen Gewichts bei 15° 1344 Cubikcentimeter; aus ihnen werden $C_{10}\ H_{20}\ O_4$ = 1275 Grm. Valeriansäurehydrat, welche nach Dumas Beobachtung des specifischen Gewichts bei 16,5° ein Volum = 1360 Cubikcentimeter einnehmen.

Aether ($C_4\ H_{10}\ O$) und Aldehyd ($C_4\ H_8\ O_2$) stehen in demselben Verhältnifs. Nach Liebig's Beobachtung des spec. Gewichts des letzteren zu 0,79 bei 18° und des Siedepunkts zu 21°,8 ist das specifische Volum desselben bei 3°,8 unter der Siedehitze = 696; das des Aethers ist nach Gay-Lussac's Bestimmungen bei demselben Abstand von dem Siedepunkt = 662. Hier ist die Differenz bedeutender, allein die Beobachtung für Aldehyd ist bei einer dem Siedepunkt zu nahe liegenden Temperatur angestellt, als dafs sie als entscheidend betrachtet werden könnte.

In demselben Verhältnifs stehen weiter Chloral ($C_4\ H_2\ O_2\ Cl_6$) und Acetylsuperchlorid ($C_4\ H_6\ Cl_6$). Das erstere siedet nach Liebig bei 94°, und hat bei mittlerer Temperatur das specifische Gewicht 1,502, das specifische Volum also = 1225. Für die Verbindung $C_4\ H_6\ Cl_6$, unter verschiedenen Umständen erhalten, bestimmte Régnault den Siedepunkt zu 75° und zu

115°, das specifische Gewicht bei mittlerer Temperatur zu 1,372 und 1,442, das specifische Volum also zu 1214 und 1155. Die erstere dieser Bestimmungen giebt das spec. Volum des Acetylsuperchlorids mit dem für das Chloral gefundene sehr nahe übereinstimmend.

Diese Uebereinstimmungen können wohl veranlassen, hier, wo es sich nur um die Auffindung eines möglichst allgemeinen Ausdruckes der Dichtigkeiten flüssiger chemischer Verbindungen handelt, versuchsweise zu erforschen, was sich ergiebt, wenn man annimmt, für correspondirende Temperaturen bleibe das Volum einer Verbindung bei Substitution von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff ungeändert, wenn man das specifische Volum des Sauerstoffs doppelt so grofs annimmt, als das des Wasserstoffs. Diese Annahme dient zur Grundlage der nachfolgenden Betrachtungen; es ist eine gewagte, in keiner Weise an und für sich hinlänglich gerechtfertigte Annahme, allein was sich aus ihr ergiebt, scheint mir der Beachtung nicht unwerth zu seyn, und der Annahme selbst eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu geben.

§. 13. Bezeichnen wir die specifischen Volume, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindungen haben, durch (C), (H), (O). Nach der eben besprochenen Annahme ist (O) = 2 (H).

Bei dem Siedepunkt des Wassers ist das specifische Volum desselben

$$117 = 2\,(H) + (O)$$

hieraus ergiebt sich 58,5 als das specifische Volum des Sauerstoffs und 29,25 als das specifische Volum des Wasserstoffs in einer flüssigen Verbindung, bei der Temperatur des Siedepunkts der Verbindung.

Suchen wir jetzt das specifische Volum des Kohlenstoffs in einer solchen Verbindung, gleichfalls für die Siedepunktstemperatur derselben.

Das specifische Volum des Alkohols ist nach Gay-Lussac = 725,9 bei 17°,8. Nach seinen Versuchen über das Ausdehnungsvermögen dieser Flüssigkeit, die in Muncke's Beobachtungen vollkommene Bestätigung finden, ist das specifische Volum des Alkohols bei seiner Siedehitze (78°,4) = 777,7. Man hat also für diese Temperatur

$$4\,(C) + 12\,(H) + 2\,(O) = 777{,}7$$

$$\text{davon ab} \left\{ \begin{array}{c} 12\,(H) + 2\,(O) \\ = 12(29{,}25) + 2(58{,}5) \end{array} \right\} = 468{,}0$$

$$\text{bleibt} \quad 4\,(C) = 309{,}7$$

$$(C) = 77{,}4$$

als das specifische Volum des Kohlenstoffs in einer flüssigen Verbindung bei dem Siedepunkt derselben.

Das specifische Volum des Aethers ist nach Gay-Lussac's Beobachtung bei 12,°5 = 638,8; nach seinen Beobachtungen des Ausdehnungsvermögens ist es bei dem Siedepunkt (35°,7) = 665,1. Hiernach ist für diese Temperatur

$$4\,(C) + 10\,(H) + (O) = 665{,}1$$

$$\text{davon ab} \left\{ \begin{array}{c} 10\,(H) + O \\ = 10(29{,}25) + (58{,}5) \end{array} \right\} = 351{,}0$$

$$\text{bleibt} \quad 4\,(C) = 314{,}1$$

$$(C) = 78{,}5.$$

Im Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist das specifische Volum, mit welchem der Kohlenstoff in einer flüssigen Verbindung bei der Siedetemperatur derselben enthalten ist, = 78.

Für diese Temperatur sind also die specifischen Volume

$$(C) = 78{,}0$$
$$(H) = 29{,}25$$
$$(O) = 58{,}5$$

§. 14. Wie findet man jetzt einen Anhaltspunkt, um die Aenderung von (C), (H) und (O) durch Aenderung der Temperatur zu erfahren, um eine Bestimmung versuchen zu können, mit

welchen specifischen Volumen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in flüssigen Verbindungen bei Temperaturen enthalten sind, welche von der Siedetemperatur derselben abweichen?

Wie schon bemerkt wurde (§. 9), scheint das Statthaben eines Dichtigkeitsmaximums des Wassers bei einem Temperaturabstand vom Siedepunkt, wobei keine andere Flüssigkeit eine Unregelmäfsigkeit in ihrer Volumsänderung zeigt, ein abnormes Verhalten des Wassers anzudeuten. Ich konnte defshalb nicht wagen, das specifische Volum von O und H für verschiedene Abstände vom Siedepunkt aus den unmittelbaren Beobachtungen für das specifische Volum des Wassers zu bestimmen.

Da ich hier weiter nichts bezwecke, als einen ganz empirischen Ausdruck für das specifische Volum der flüssigen Verbindungen zu erhalten, so versuchte ich folgende Betrachtungsweise.

Haben C, H und O in ihren Verbindungen verschiedene Ausdehnungsvermögen, oder alle dasselbe? Ich weifs es nicht; bequemen wir uns zu der einfachsten Annahme: die Ausdehnungsvermögen dieser drei Substanzen in ihren Verbindungen seyen dieselben; d. h. wenn (C) in seinen Verbindungen, durch Erkaltung um eine bestimmte Anzahl Grade vom Siedepunkt ab, zu $^1/_y$ (C) wird, so werde auch (H) durch dieselbe Erkaltung zu $^1/_y$ (H), und (O) zu $^1/_y$ (O).

§. 15. Diese Annahme ist sehr willkührlich, und nur der Erfolg, den wir bald sehen werden, läfst mich eine Arbeit mittheilen, in welcher solche Voraussetzungen gemacht werden. Ich mache diese Voraussetzung, weil sie die einfachste ist, weil sie erlaubt, (C), (H) und (O) für alle Temperaturen versuchsweise zu bestimmen; ich veröffentliche diesen Versuch, weil sich aus ihm eine einfache Formel ergiebt, welche die Dichtigkeit vieler flüssiger Verbindungen überraschend genau ausdrückt.

Die Annahme, dafs durch Erkaltung um gleichviel Grade vom Siedpunkt (C) zu $^1/_y$ (C), (H) zu $^1/_y$ (H), (O) zu $^1/_y$ (O)

wird, heifst mit andern Worten: es wird angenommen, das Verhältnifs zwischen den specifischen Volumen von (C), (O) und (H) in einer Verbindung sei dafselbe bei jedem Temperaturabstand von dem Siedepunkt.

Dieser Satz findet in keiner Analogie eine Stütze; bei den Metallen im isolirten Zustand zeigt sich diese Regelmäfsigkeit nicht, wenn wir hier als correspondirende Temperaturen gleichweit vom Schmelzpunkte abstehende betrachten. Würde diese Regelmäfsigkeit auch hier stattfinden, so müfsten ganz einfach alle Metalle von nahe gleichem Schmelzpunkt *gleiches* Ausdehnungsvermögen zwischen 0 und 100° zeigen. Das ist nicht der Fall; vielmehr habe ich (Poggendorf's Annalen Bd. LVI, Seite 381 ff.) nachgewiesen, dafs, soweit sich jetzt aus den Beobachtungen über Schmelzpunkte und Ausdehnungsvermögen etwas schliefsen läfst, die *Differenz* zwischen den specifischen Volumen (oder einfachen Multiplen derselben) solcher Metalle bei den verschiedenen correspondirenden Temperaturen gleich ist, nicht das *Verhältnifs*.

Obige Annahme hat somit gar keine begründete Basis. Ohne Grund vorauszusetzen, dafs das Verhältnifs der specifischen Volume von C, H und O in ihren flüfsigen Verbindungen bei allen correspondirenden Temperaturen dasselbe sey, ist nur ein Bekenntnifs unserer Unwissenheit, weil wir nicht ermitteln können, ob es ein anderes werde, und welches.

Sehen wir aber zu, was sich ergiebt, wenn wir dieser Voraussetzung eine augenblickliche Gültigkeit zugestehen; suchen wir, welches die Veränderung der specifischen Volume von C H und O unter dieser Voraussetzung ist.

§. 16. Bei der Siedetemperatur einer Verbindung sind in ihr Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit den specifischen Volumen enthalten:

$$(C) = 78;\ (H) = 29{,}25;\ (O) = 58{,}5.$$

Diese specifischen Volume werden kleiner für Temperaturen

unter dem Siedpunkt, aber sie stehen der Annahme nach immer unter sich in demselben Verhältnifs. Die Aenderung können wir somit für alle gemeinsam ausdrücken, wenn wir jene specifischen Volume, die für die Siedepunktstemperatur Statt haben, in Factoren zerlegen, so dafs Ein gemeinsamer Factor in allen vorkommt. Man kann dann die Aenderung der specifischen Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Aenderungen dieses Einen Factors auffassen.

Das einfachste Verhältnifs, welches sich in dieser Weise für die specifischen Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einer Verbindung aufstellen läfst, ist, dafs sie sich verhalten wie 8 : 3 : 6. Es ist hiernach

$$(C) = 78{,}0 = 8.\ 9{,}75;\ (H) = 29{,}25 = 3.\ 9{,}75;\ O = 58{,}5 = 6.\ 9{,}75.$$

Darauf, inwiefern diesen einfachen Verhältnifszahlen Bedeutsamkeit zuzuschreiben ist, werde ich §. 39 zurückkommen.

§. 17. Bei Temperaturen, welche unter dem Siedepunkt einer Verbindung liegen, sind C, H und O mit kleinern specifischen Volumen in dieser enthalten; dieses Kleinerwerden können wir als ein Kleinerwerden des gemeinsamen Factors 9,75 auffassen. Suchen wir jetzt, um wie viel dieser Factor kleiner wird für eine Temperatur, welche um eine bestimmte Anzahl Grade, D°, von dem Siedepunkt absteht.

Nach Gay-Lussac's Beobachtung ist das specifische Volum des Aethers, welcher bei 35,°7 siedet, bei — 19,°3 = 612,9. Diese Temperatur steht um 55° von dem Siedepunkt ab; es ist in diesem Fall D = 55. Sucht man, welches die specifischen Volume von C, H und O in einer Verbindung bei einem solchen Temperaturabstand vom Siedepunkt sind, so findet man, aus den Bedingungsgleichungen der obigen Annahme (C) : (O) = 8 : 6 und (C) : (H) = 8 : 3, und aus der durch die Beobachtung gegebenen Gleichung:

$$4\,(C) + 10\,(H) + (O) = 612{,}9$$

$$(\text{für } D = 55)\ (C) = 72{,}10;\ (H) = 27{,}04;\ (O) = 54{,}08$$
$$= 8.\ 9{,}01 \qquad = 3.\ 9{,}01 \qquad = 6.\ 9{,}01.$$

Für D = 55 ist der gemeinsame Factor = 9,01, während er für D = 0 (für die Siedepunktstemperatur) = 9,75 gefunden wurde. Setzt man die Aenderung des gemeinsamen Factors der Aenderung von D proportional, so findet man als Resultat der vorhergehenden Rechnung die specifischen Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einer Verbindung bei D° unter dem Siedepunkt derselben.

$$\left.\begin{array}{l}(C) = 8 \\ (H) = 3 \\ (O) = 6\end{array}\right\} \times (9{,}75 - D.\ \ 0{,}0134)$$

Diesen letztern Werth (0,0134), die Gröfse, durch welche nach ihrer Multiplication mit D die Aenderung des constanten Factors auszudrücken ist, habe ich noch aus mehreren andern Beobachtungen, die für sehr verschiedene Werthe von D angestellt sind, ganz wie in dem eben angeführten Beispiel berechnet. Die Resultate sind folgende:

Aus der Beobachtung des Siedepunkts 78,°4 und des specifischen Volums 715,4 bei 3,°4 (D ist also hier = 75) von Gay-Lussac für Alkohol findet man diesen Werth = 0,0108.

Aus der Beobachtung des Siedepunkts 98,°5 und des specifischen Volums 465,5 bei 12° (D ist also hier = 86,°5) von Liebig für Ameisensäurehydrat findet man diesen Werth = 0,0092.

Aus der Beobachtung des Siedepunktes 120° von Liebig und des specifischen Volums 705,6 bei 16° (D ist also hier = 104) von Mollerat für Essigsäurehydrat findet man diesen Werth = 0,0089.

Aus der Beobachtung des Siedepunkts 175° und des specifischen Volums 1360,1 bei 16,°5 (D ist also hier = 158,5) von Dumas für Valeriansäurehydrat findet man diesen Werth = 0,0092.

Aus der Beobachtung des Siedepunkts 209° und des specifischen Volums 1779 bei 10° (D ist also hier = 199) von

Dumas und Boullay für Benzoësäureäther findet man diesen Werth = 0,0097.

Ich habe diesen Werth im Mittel zu 0,01 angenommen, und die specifischen Volume, womit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einer Verbindung bei D° unter dem Siedepunkt derselben enthalten sind, werden also ausgedrückt durch

$$(C) = 8.\ (9{,}75 - 0{,}01\ D)$$
$$(H) = 3.\ (9{,}75 - 0{,}01\ D)$$
$$(O) = 6.\ (9{,}75 - 0{,}01\ D)$$

§. 18. Ich will der leichteren Uebersicht halber die specifischen Volume, welche hiernach Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei D° unter dem Siedepunkt dieser Verbindung haben, tabellarisch hierher setzen:

D.	(C).	(H).	(O).	D.	(C).	(H).	(O).
0	78,0	29,25	58,5	160	65,2	24,45	48,9
10	77,2	28,95	57,9	170	64,4	24,15	48,3
20	76,4	28,65	57,3	180	63,6	23,85	47,7
30	75,6	28,35	56,7	190	62,8	23,55	47,1
40	74,8	28,05	56,1	200	62,0	23,25	46,5
50	74,0	27,75	55,5	210	61,2	22,95	45,9
60	73,2	27,45	54,9	220	60,4	22,65	45,3
70	72,4	27,15	54,3	330	59,6	22,35	44,7
80	71,6	26,85	53,7	240	58,8	22,05	44,1
90	70,8	26,55	53,1	250	58,0	21,75	43,5
100	70,0	26,25	52,5	260	57,2	21,45	42,9
110	69,2	25,95	51,9	270	56,4	21,15	42,3
120	68,4	25,65	51,3	280	55,6	20,85	41,7
130	67,6	25,35	50,7	290	54,8	20,55	41,1
140	66,8	25,05	50,1	300	54,0	20,25	40,5
150	66,0	24,75	49,5	310	53,2	19,95	39,9

§. 19. Aus dieser Tabelle läfst sich die Dichtigkeit aller flüssigen Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und deren empirische atomistische Zusammen-

setzung und Siedepunkt man kennt, mit den direkten Beobachtungen in sehr annähernder Uebereinstimmung, ableiten. Diese Rechnung ist sehr einfach.

Man subtrahirt die Temperatur, für welche man die Dichtigkeit berechnen will, von dem Siedepunkt der Verbindung; man sucht in der Tabelle, welche specifischen Volume C, H und O dem so erhaltenen D entsprechen; diese specifischen Volume multiplicirt man mit den Zahlen, welche die atomistische Constitution der Verbindung ausdrücken, und addirt die Producte; die Summe giebt das berechnete specifische Volum; indem man dieses in das Atomgewicht dividirt, erhält man das berechnete specifische Gewicht.

Welches ist z. B. das specifische Gewicht einer Verbindung $C_2 H_2$, welche bei 85° siedet, bei 15°?

D = 85 — 15 ist 70. Für D = 70 ist nach der obigen Tabelle (C) = 72,4, (H) = 27,15. Das specifische Volum von $C_2 H_2$ berechnet sich also für diese Temperatur zu 2 . 72,4 + 2 . 27,15 = 199,1. Dieses in das Atomgewicht von $C_2 H_2$ = 162,5 dividirt, giebt das berechnete specifische Gewicht = 0,816.

Welches ist das specifische Gewicht des Benzoësäureäthers bei 10°, dessen Zusammensetzung $C_{18} H_{20} O_4$, und für welchen der Siedepunkt zu 209° beobachtet worden ist?

D = 209 — 10 ist hier = 199. Für diesen Werth von D findet man in der obigen Tabelle durch Interpolation (C) = 62,1, (H) = 23,3, (O) = 46,6. Das specifische Volum von $C_{18} H_{20} O_4$ berechnet sich also für diese Temperatur zu 18 . 62,1 + 20 . 23,3 + 4 . 46,6 = 1770,2. Dieses in das Atomgewicht $C_{18} H_{20} O_4$ = 1875 dividirt, giebt das berechnete specifische Gewicht = 1,059.

In dieser Weise ist das specifische Gewicht aller jetzt durchzugehenden Verbindungen berechnet. Ich theile die Resultate solcher Rechnungen hier mit, um darüber urtheilen zu lassen,

in wiefern wirklich die Beilegung gewisser specifischer Volume an C, H und O in Verbindungen für verschiedene Abstände vom Siedepunkt derselben Werth hat. — In den folgenden Tabellen gebe ich stets die Formel der Verbindung, den Siedepunkt, die Temperatur, bei welcher die Dichtigkeit beobachtet wurde (wo mir diese nicht bekannt ist, bezeichne ich dies durch ein *, und rechne dafür stets 15° als mittlere Temperatur), die Differenz zwischen beiden = D, das berechnete specifische Volum, das Atomgewicht, die berechnete und die beobachtete Dichtigkeit.

§. 20. Ich gebe hier zuerst die Berechnung für die flüssigen Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten:

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Terpentinöl	$C_{20} H_{32}$	165 Blanchet u. Sell	15	150	2113	1700	0,805	0,880 Blanchet und Sell.
Citronenöl	$C_{20} H_{32}$	167 — — —	15	152	2106	1700	0,807	0,847 — — —
Citronyl	$C_{20} H_{32}$	165 — —	15	150	2113	1700	0,805	0,857 — — —
Pomeranzenöl	$C_{20} H_{32}$	180 Soubeiran u. C.	*	165,	2074	1700	0,820	0,835 Soubeiran u. Capitaine.
Oel aus Elemiharz	$C_{20} H_{32}$	166 Stenhouse	24	132	2158	1700	0,788	0,852 Stenhouse.
		174 Deville	11,5	162,5	2081		0,817	0,849 Deville.
Copaivaöl	$C_{20} H_{32}$	250 Soubeiran u. C.	*	235	1894	1700	0,897	0,885 Soubeiran u. Capitaine.
Colophene	$C_{10} H_{16}$	310 Deville	*	295	870	850	0,977	0,94 Deville.
Petrolène	$C_{10} H_{16}$	280 Boussingault	21	259	917	850	0,927	0,891 Boussingault.

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.	
Caoutschin	$C_{20}H_{32}$	172 Himly	16	156	2096	1700	0,811	0,842	Himly.
Caoutschéne	CH_2	14,5 Bouchardat	—2	16,5	134	87,5	0,653	0,65	Bouchardat.
Hevene	CH_2	315 —	21	294	95,4	87,5	0,917	0,921	—
Aetherol	C_4H_8	280 Serullas	*	265	398	350	0,880	0,917	Serullas.
Retinyl	C_9H_{12}	150 Pell. u. Walt.	13	137	905	775	0,856	0,87	Pelletier und Walter.
Retinole	C_8H_8	238 — — —	*	223	662	650	0,982	0,9	— — —
Benzin	$C_{12}H_{12}$	86 Mitscherlich	19	67	1198	975	0,814	0,85	Mitscherlich.
Cedernöl	$C_{32}H_{48}$	248 Walter	15	223	3009	2700	0,897	0,984	Walter.
Cymin	$C_{20}H_{28}$	175° Gerh. u. Cah.	14	161	1985	1675	0,844	0,861	Gerhardt und Cahours.
Retinnaphtha	$C_{14}H_{16}$	108 Pel. u. Walt.	*	93	1412	1150	0,815	0,86	Pelletier und Walter.
		108 Deville	18	90	1416		0,812	0,87	Deville.
Kohlenwasserstoff	C_2H_2	85,5 Faraday	15	70,5	199	162,5	0,816	0,85	Faraday.
	C_4H_6 ?	85,5 —	15,6	69,9	453	337,5	0,745	0,86	—
	C_2H_4	— 9 ?	12	—21	279	175	0,627	0,627	—
		— 2 ?	—4	2	273		0,641	0,63	Bouchardat.
	C_5H_8	50 Coüerbe	15	35	602	425	0,706	0,709	Coüerbe.
	C_6H_8	85 —	15	60	659	500	0,759	0,802	—
	C_7H_8	100 —	15	85	712	575	0,808	0,821	—
	C_8H_8	135 —	15	120	752	650	0,864	0,835	—

Die Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung ist hier, wenn auch in vielen Fällen ziemlich genügend, doch in mehreren nur sehr entfernt. Die Körper, um welche es sich hier handelt, sind indefs auch diejenigen, deren reine Darstellung am schwierigsten ist; fast alle sind nur durch fractionirte Destillation im reineren Zustand zu erhalten, die meisten der untersuchten Substanzen sind mit grofser Wahrscheinlichkeit als Mischungen verschiedener Körper zu betrachten; die Siedepunktsangaben sind sehr schwankend. Für einige der angeführten Substanzen ist die Siedepunktsangabe nur annähernd aus den Beobachtungen bestimmt. Bouchardat fand für einen Kohlenwasserstoff $C_2 H_4$, dafs er unter 0° kocht; das specifische Gewicht wurde bei — 4° bestimmt. Ich habe defshalb den Siedepunkt dafür zu — 2° angenommen. Für einen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung giebt Faraday an, dafs er bei 0° noch Gas ist, bei — 18° wurde er condensirt. Da der Siedepunkt ohne Zweifel höher liegt, so habe ich dafür — 9° annähernd genommen. Das specifische Gewicht dieses Körpers bestimmte Faraday bei + 12° in einer verschlossenen graduirten Röhre, indem er den Raum, welchen der Körper hier einnahm, mit dem Volum eines gleichen Gewichts Wasser verglich. Hier liegt also die Beobachtungstemperatur über dem Siedepunkt, D = — 21° ist negativ; (C) ist hier also gegeben durch 8. (9,75 + 0,01 D), (H) durch 3. (9,75 + 0,01 D). — Dieser Fall, dafs die Beobachtungstemperatur über dem Siedepunkt liegt, kommt bei den in dieser Arbeit angeführten Substanzen nicht weiter vor.

§. 21. Die vorhergehenden Substanzen schliefsen sich zunächst an einige sauerstoffhaltige Oele, für welche der Siedepunkt, das specifische Gewicht und die Zusammensetzung bestimmt worden sind.

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Oel v. Olibanum	$C_{32}H_{56}O$	162° Stenhouse.	24	138	3600	2850	0,792	0,866 Stenhouse.
Xanthyl	$C_4H_{10}O_3$	130 Coüerbe.	*	115	688	662,5	0,963	0,894 Coüerbe.
Rosmarinöl	$C_{45}H_{76}O$	170 Kane.	*	155	4920	4050	0,823	0,886 Kane.
Oel aus Origanum vulgare	$C_{50}H_{80}O_2$	167 —	*	152	5315	4350	0,818	0,867 —
Pfeffermünzöl	$C_{21}H_{40}O_2$	190 —	*	175	2400	2025	0,844	0,899 —
Oleum Dracunculi	$C_{24}H_{32}O_2$	205 Laurent.	*	190	2355	2200	0,934	0,945 Laurent.
Bergamottöl	$C_{15}H_{26}O$	183 Ohme.	*	168	1647	1387,5	0,842	0,856 Ohme.
Die Verbindung	$C_5H_4O_2$	168 Stenhouse.	16	152	527	600	1,139	1,101 Stenhouse.

Die letztere Verbindung ist die durch Destillation von Mehl mit Schwefelsäure erhaltene. Für alle eben angeführten Verbindungen gilt das in Betreff der in dem vorhergehenden §. zusammengestellten Substanzen Gesagte; bei der Unsicherheit der Beobachtungen wäre es auch hier zwecklos, eine gröfsere Zahl von Angaben zusammenzustellen und mit der Rechnung zu vergleichen.

Gehen wir jetzt über zu denjenigen chemischen Verbindungen, welche mit mehr Sicherheit darüber urtheilen lassen, in wiefern die oben gegebene Tabelle einen Ausdruck für die Beobachtungen abgiebt:

§. 22. Für folgende Körper ergiebt sich die Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung:

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.		Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atom-gewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.	
Aether	$C_4 H_{10} O$	35,7	Gay-Lussac.	12,5	23,2	647	462,5	0,715	0,724	Gay-Lussac.
Alkohol	$C_4 H_{12} O_2$	78,4	— —	18	60,4	732	575	0,786	0,792	— —
Holzgeist	$C_2 H_8 O_2$	60	Kane.	20	40	486	400	0,823	0,798	Dumas u. Peligot.
		66	Dumas u. Pel.		46	483		0,828	0,813	Regnault.
Amyloxydhydrat	$C_{10} H_{24} O_2$	132	Cahours.	15	117	1407	1100	0,782	0,818	Cahours.
Aceton	$C_3 H_6 O$	55,6	Liebig.	18	37,6	450	362,5	0,800	0,792	Liebig.
Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$	21,8	—	18	3,8	661	550	0,832	0,79	—
Acetal	$C_8 H_{18} O_3$	95,2	—	20	75,2	1224	1012,5	0,827	0,823	—
Methylal	$C_6 H_{16} O_4$	42	Malaguti.	17	25	1140	950	0,833	0,855	Malaguti.
Benzoylwasserstoff	$C_{14} H_{12} O_2$	180	Liebig.	*	165	1296	1325	1,022	1,043	Liebig u. Wöhler.
Salicylige Säure	$C_{14} H_{12} O_4$	196	Piria.	14	182	1364	1525	1,118	1,173	Piria.

Die Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der Rechnung scheint mir, mit Rücksicht auf die Einfachheit der letztern, sehr befriedigend. Die Differenz bei dem Aldehyd beruht, wie schon oben bemerkt wurde, vielleicht darauf, dafs die Beobachtung so sehr nahe bei (nur 3° unter) dem Siedepunkt angestellt wurde.

§. 23. Von sehr vielen Aetherarten ist die Zusammensetzung, der Siedepunkt und das specifische Gewicht untersucht worden.

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum.	Atom-gewicht	Berech. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Aconitsäureäther	$C_8H_{12}O_4$	236 Crasso	14	222	934	1075	1,152	1,074 Crasso.
Ameisensäureäther	$C_6H_{12}O_4$	53 Liebig	*	38	1012	925	0,914	0,912 Liebig.
Benzoësäureäther	$C_{18}H_{20}O_4$	209 Dumas u. B.	10	199	1770	1875	1,059	1,054 Dumas u. Boullay.
Bernsteinsäureäther	$C_8H_{14}O_4$	214 d'Arcet	*	199	1009	1087,5	1,077	1,036 d'Arcet.
Brenzweinsäureäth.	$C_9H_{16}O_4$	218 Malaguti	18,5	199,5	1116	1175	1,053	1,016 Malaguti.
Essigsäureäther	$C_8H_{16}O_4$	74 Liebig	15	59	1246	1100	0,883	0,89 Liebig.
Itaconsäureäther	$C_9H_{14}O_4$	227 Crasso	15	212	1053	1162,5	1,104	1,050 Crasso.
		225 Malaguti	18,5	206,5	1061		1,096	1,04 Malaguti.
Camphersäureäther	$C_{14}H_{24}O_4$	286 —	16	270	1466	1600	1,091	1,029 —
Kohlensäureäther	$C_5H_{10}O_3$	126 Ettling	19	107	764	737,5	0,965	0,975 Ettling.
Korksäureäther	$C_{12}H_{22}O_4$	260 Laurent	18	242	1363	1437,5	1,055	1,003 Laurent.
		230 Boussingault		212	1419		1,013	
Oenanthsäureäther	$C_{18}H_{36}O_3$	228 Liebig u. P.	*	213	2058	1875	0,911	0,862 Liebig u. Pelouze.
Oxalsäureäther	$C_6H_{10}O_4$	184 Dumas u. B.	7,5	176,5	815	912,5	1,119	1,093 Dumas u. Boullay.
								1,101 Régnault.
Valeriansäureäther	$C_{14}H_{28}O_4$	133 Otto	13	120	1881	1625	0,864	0,894 Otto.
Zimmtsäureäther	$C_{22}H_{24}O_4$	260 Marchand	12	248	1978	2200	1,112	1,13 Marchand.

Wir fügen ihnen noch die Methyloxydverbindungen zu, von welchen die Zusammensetzung, die Dichtigkeit und der Siedepunkt bekannt sind.

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum.	Atom-gewicht	Berech. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Bernstein. Meth. ox.	$C_6H_{10}O_4$	198 Fehling	20	178	813	912,5	1,122	1,118 Fehling.
Benzoës. Meth. ox.	$C_{16}H_{16}O_4$	198 Dumas u. P.	17	181	1587	1700	1,071	1,1 Dumas u. Péligot.
Essigs. Methyloxyd	$C_6H_{12}O_4$	58 — — —	22	36	1014	925	0,912	0,919 — — —
Korks. Methyloxyd	$C_{10}H_{18}O_4$	220 berechnet	18	202	1221	1262	1,033	1,014 Laurent.

Auf welche Weise der Siedepunkt des korksauren Methyloxyds durch Rechnung gefunden wurde, wird sich §. 47 zeigen.

§. 24. Folgende Säurehydrate sind ihrer Zusammensetzung, ihrem Siedepunkt und ihrem specifischen Gewicht nach genauer bekannt:

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Ameisens. Hydrat	$C_2 H_4 O_4$	98,5 Liebig.	12	86,5	462	575	1,245	1,235 Liebig.
Buttersäure "	$C_8 H_{16} O_4$	164 Pelouze.	15	149	1124	1100	0,979	0,963 Pelouze.
Essigsäure "	$C_4 H_8 O_4$	120 Liebig.	16	104	697	750	1,076	1,063 Mollerat.
Nelkensäure "	$C_{20} H_{24} O_4$	243 Ettling.	8	235	1894	2050	1,082	1,079 Ettling.
Valeriansäure "	$C_{10} H_{20} O_4$	175 Dumas.	16,5	158,5	1339	1275	0,952	0,937 Dumas.

§. 25. Ich glaube, dafs man nicht anders sagen kann, als dafs mittelst der oben gegebenen Tabelle sich die specifischen Gewichte der genauer untersuchten organischen Flüssigkeiten in einer Uebereinstimmung mit der Beobachtung berechnen, welche Aufmerksamkeit verdient.

Aufser für die flüssigen Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, suchte ich auch noch eine solche Berechnung für die chlor-, stickstoff- und schwefelhaltigen möglich zu machen. Die Bestimmungen indefs, welche specifische Volume man für Chlor, Stickstoff und Schwefel in einer flüssigen

Verbindung bei einem gewissen Abstand vom Siedepunkt anzunehmen habe, unterliegen grofser Unsicherheit.

§. 26. Das specifische Volum, welches man dem Chlor beizulegen hat, suchte ich in folgender Weise annähernd zu ermitteln.

Zuerst nahm ich auch hier wieder an, dafs das Verhältnifs des specifischen Volums des Chlors zu dem des Kohlenstoffs (oder Wasserstoffs) in einer flüssigen Verbindung bei correspondirenden Temperaturen immer dasselbe sey.

Welches Verhältnifs anzunehmen sey, darüber ergeben die verschiedenen Beobachtungen ziemlich verschiedene Resultate.

Nach Thénard siedet $C_4\ H_{10}\ Cl_2$ bei 11°; bei 5° ist nach ihm das specifische Gewicht = 0,874, das specifische Volum also = 921,2.

Man hat hier für D = 6: 4 (C) + 10 (H) + 2 (Cl) = 921,2
Nach der obigen Tabelle ist für D = 6 { 4 (C) + 10 (H) = 310,0 + 290,7 = 600,7

2 (Cl) = 320,5
(Cl) = 160,25.

Für D = 6 ist C = 8. (9,75 − 0,01. 6) = 8. (9,69). Für D = 6 ist nach der eben geführten Rechnung (Cl) = 160,25 = 16,5. (9,69) oder allgemein = 16,5. (9,75 — 0,01 D).

Es ergiebt sich ganz eben so aus Dumas' Beobachtung des Siedepunkts der Chloressigsäure zu 198° und des specifischen Gewichts zu 1,617 bei 46° (Cl) = 15,2. (9,75 — 0,01 D).

Aus Mitscherlich's Beobachtung des Siedepunkts des Chlorbenzids zu 210° und des specifischen Gewichts zu 1,457 bei 7° (Cl) = 14,5. (9,75 — 0,01 D).

Aus Liebig's Beobachtung des Siedepunkts des Chlorals zu 94° und des specifischen Gewichts zu 1,502 bei 18° (Cl) = 14,4. (9,75 — 0,01 D).

So sehr differiren die Resultate, welche man für die Bestimmung von (Cl) für verschiedene Abstände vom Siedepunkt erhält.

Den Beobachtungen entspricht im Allgemeinen die Voraussetzung am besten, Cl sey in einer flüssigen Verbindung bei D° Abstand von ihrem Siedepunkt mit dem specifischen Volum 14. (9,75 — 0,01 D) enthalten. Hiernach wäre das Volum von Cl in einer flüssigen Verbindung für die verschiedenen Werthe von D:

D.	(Cl).	D.	(Cl).	D.	(Cl).	D.	(Cl).	D.	(Cl).	D.	(Cl).
0	136,5	50	129,5	100	122,5	150	115,5	200	108,5	250	101,5
10	135,1	60	128,1	110	121,1	160	114,1	210	107,1	260	100,1
20	133,7	70	126,7	120	119,7	170	112,7	220	105,7	270	98,7
30	132,3	80	125,3	130	118,3	180	111,3	230	104,3	280	97,3
40	130,9	90	123,9	140	116,9	190	109,9	240	102,9	290	95,9

§. 27. Mittelst dieser Tabelle, und mit Zuziehung der in §. 18 gegebenen, sind die Dichtigkeiten folgender Chlorverbindungen, ganz analog wie es oben §. 19 für die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen gezeigt wurde, berechnet.

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Chloral	$C_4 H_2 Cl_6 O_2$	94 Liebig.	18	76	1205	1840,3	1,527	1,502 Liebig.
Chlorbenzid	$C_{12} H_6 Cl_6$	210 Mitscherlich.	7	203	1530	2265	1,480	1,457 Mitscherlich.
Chloressigsäure	$C_4 Cl_6 H_2 O_4$	198 Dumas.	46	152	1201	2040,3	1,699	1,617 Dumas.
Chlorkohlens. äther	$C_6 H_{10} O_4 Cl_2$	94 —	15	79	1165	1355,1	1,163	1,133 —
Formylchlorid	$C_2 H_2 Cl_2$	35 Régnault.	15	20	478	605,1	1,266	1,250 Régnault.
Formylsuperchlorür	$C_2 H_2 Cl_4$	135 —	*	120	667	1017,7	1,541	1,576 —
Formylsuperchlorid	$C_2 H_2 Cl_6$	60,8 57,3 Liebig.	18	42,8 39,3	988 992	1490,3	1,508 1,502	1,480 Liebig.
Acetylsuperchlorid?	$C_4 H_6 Cl_6$	115 Régnault.	*	100	1172	1665,3	1,421	1,442 Régnault.
Die Verbindung	$C_{18} H_{16} Cl_6 O_3$	188 Malaguti.	11	177	2345	3077,8	1,312	1,346 Malaguti.
Éther méthylique hydrochlorique								
„ monochloruré	$C_2 H_4 Cl_4$	30,5 Régnault.	18	12,5	809	1060,2	1,311	1,344 Régnault.
„ perchloruré	$C_2 Cl_8$	78 —	*	63	1168	1920,4	1,644	1,599 —
Éther méthylique								
„ bichloruré	$C_2 H_2 Cl_4 O$	130 —	20	110	727	1147,7	1,579	1,606 —
„ perchloruré	$C_2 Cl_6 O$	100 —	*	85	943	1577,8	1,672	1,594 —
Éther hydrochloriq.	$C_4 H_{10} Cl_2$	11 Thénard.	5	6	872	805,1	0,923	0,874 Thénard.
„ monochloruré	$C_4 H_8 Cl_4$	64 Régnault.	17	47	1039	1235,2	1,189	1,174 Régnault.
„ bichloruré	$C_4 H_6 Cl_6$	75 —	16	59	1227	1665,3	1,357	1,372 —
„ trichloruré	$C_4 H_4 Cl_8$	102 —	17	85	1388	2095,4	1,510	1,530 —
„ quadrichloruré	$C_4 H_2 Cl_{10}$	146 —	*	131	1503	2525,5	1,680	1,644 —
Wässerige Salzsäur.	$Cl_2 H_{34} O_{16}$	111 Dalton.	25	86	2008	2255,1	1,123	1,100 Davy.

Die Verbindung $C_{18} H_{16} Cl_6 O_3$ ist die von Malaguti durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäureäther erhaltne. Die Verbindung, welche hier als Éther hydrochlorique bichloruré aufgeführt ist, betrachtet Liebig als das Acetylsuperchlorid, welcher Name hier zur Unterscheidung einer andern, mit der vorigen isomeren, gelassen wurde. Die im Allgemeinen nicht ungenügende Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und der Beobachtung verringert die Unsicherheit nicht, welche über der Annahme von (Cl) = 14. (9,75 — 0,01 D) schwebt. Die Beobachtungen selbst über viele der hier aufgezählten Substanzen bieten Unsicherheiten dar; ich habe diesen Gegenstand in diesen Annalen (Bd. XLI S. 182 f.) weitläufiger besprochen.

§. 28. Eine ähnliche, wohl noch gröfsere, Unbestimmtheit herrscht darüber, mit welchem specifischen Volum man sich den Stickstoff in einer flüssigen Verbindung bei einem gewissen Abstand vom Siedepunkt derselben zu denken habe. Diese Unbestimmtheit wird hier dadurch vergröfsert, dafs in diesen Verbindungen der Gehalt an Stickstoff meist nur klein ist. Versuche ich eine Bestimmung des specifischen Volums für diese Substanz ganz so, wie es im §. 26 für das Chlor der Fall war, so finde ich aus der stickstoffreichsten Substanz, der Blausäure, nach Gay-Lussac's Beobachtungen (N) = 14,1. (9,75 — 0,01 D). Allein berechne ich das specifische Gewicht anderer Stickstoffverbindungen mittelst dieser Annahme für das specifische Volum des Stickstoffs, so finde ich stets Resultate, welche gegen die Beobachtung viel zu klein sind. Ich gebe hier eine Tabelle, in welcher (N) = 9. (9,75 — 0,01 D) angenommen ist, da diese Annahme die Beobachtungen im Allgemeinen am besten ausdrückt; wie unsicher sie ist, zeigt das Vorstehende hinlänglich.

D.	(N).	D.	(N).	D.	(N).	D.	(N).	D.	(N).	D.	(N).
0	87,75	50	83,25	100	78,75	150	74,25	200	69,75	250	65,25
10	86,85	60	82,35	110	77,85	160	73,35	210	68,85	260	64,35
20	85,95	70	81,45	120	76,95	170	72,45	220	67,95	270	63,45
30	85,05	80	80,55	130	76,05	180	71,55	230	67,05	280	62,55
40	84,15	90	79,65	140	75,15	190	70,65	240	66,15	290	61,65

§. 29. Mittelst dieser Tabelle und der §. 18 für die specifischen Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gegebenen Bestimmungen sind, ganz so wie es oben §. 19 gezeigt wurde, die Dichtigkeiten folgender Verbindungen berechnet:

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum.	Atom-gewicht	Berech. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Cyanwasserstoff	$C_2 H_2 N_2$	26,5 Gay-Lussac.	18	8,5	387	338,5	0,875	0,697 Gay-Lussac.
			7	19,5	382		0,886	0,706 —
Aethylcyanür	$C_6 H_{10} N_2$	82 Pelouze.	15	67	872	688,5	0,789	0,787 Pelouze.
Nitrobenzid	$C_{12}H_{10}O_4N_2$	213 Mitscherlich.	15	198	1309	1538,5	1,175	1,209 Mitscherlich.
Untersalpetersäure	$N_2 O_4$	28 Dulong.	*	13	404	576	1,426	1,451 Dulong.
Wässrige Salpeters.	$N_2 O_{10} H_{10}$?	121 Mitscherlich.	*	106	938	1238,5	1,321	1,40 Mitscherlich.
	$N_2 O_9 H_8$?				834	1126,5	1,351	

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.		Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.	
Krystallin	$C_{12}\,H_{14}\,N_2$	182	Hofmann.	16	166	1262	1163,5	0,922	1,020	Hofmann.
		228	Fritzsche.	*	213	1188		0,980	1,028	Fritzsche.
Leukol	$C_{18}\,H_{16}\,N_2$	239	Hofmann.	10	229	1567	1626	1,038	1,081	Hofmann.
Benzonitril	$C_{14}\,H_{10}\,N_2$	190	Fehling.	15	175	1280	1288	1,007	1,007	Fehling.
Salpetrigs. Aethylox.	$C_4H_{10}N_2O_4$	16,4	Liebig.	15	1,4	1013	938,5	0,926	0,947	Liebig.
Salpeters. „	$C_4H_{10}N_2O_6$	85	Millon.	17	68	1052	1138,5	1,082	1,112	Millon.
Salpeters. Methylox.	$C_2H_6N_2O_6$	66	Dumas u. Pél.	22	44	819	963,5	1,176	1,182	Dumas u. Péligot.

Es ergeben sich hier einigemal gröfsere Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung, als diefs bei den vorhergehenden Klassen von chemischen Verbindungen der Fall war; namentlich bei dem Cyanwasserstoff ist die Differenz sehr bedeutend. Auf die wahrscheinliche Ursache davon werde ich §. 44 zurückkommen. — Für die wässerige Salpetersäure von constantem Siedepunkt habe ich nach den beiden Formeln gerechnet, zwischen welchen die Meinungen der Chemiker getheilt sind. Für das Krystallin ergiebt die Rechnung das specifische Gewicht leichter als Wasser, die angeführten Beobachtungen gaben es schwerer; Hofmann beobachtete indefs, dafs das nur durch Destillation gereinigte, nicht aus einem Salz abgeschiedene, Krystallin leichter ist als Wasser, obgleich die Untersuchung der Zusammensetzung keinen Unterschied zwischen den so dargestellten Substanzen ergab. Allein was sich auch in einem solchen Fall hinsichtlich der Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und der Beobachtung anführen läfst, trägt doch nichts dazu bei, der Annahme für das specifische

Volum (N) = 9. (9,75 — 0,01 D) eine gröfsere Zuverlässigkeit zu geben. Diese Annahme ist der einfachste Ausdruck für die Beobachtungen, aber sie repräsentirt sie in einer Art, die noch viel zu wünschen übrig läfst.

§. 30. Mit gröfserer Zuverlässigkeit zu bestimmen, welches specifische Volum dem Schwefel in seinen flüssigen Verbindungen beizulegen sey, ist mir gleichfalls nicht gelungen.

Die am besten untersuchte derartige Schwefelverbindung ist der Schwefelkohlenstoff. Für sein specifisches Volum bei der Siedehitze ergaben die Beobachtungen von Gay-Lussac 390,1.

Man hat also für D = 0: (C) + 2 (S) = 390,1
Für diesen Werth von D ist (C) = 78,0

2 (S) = 312,1
S = 156,1,

fast exact = 16. 9,75.

Hiernach wäre das specifische Volum des Schwefels in einer flüssigen Verbindung genau das Doppelte von dem des Kohlenstoffs, es wäre bei D° Abstand von dem Siedepunkt der Verbindung = 16. (9,75 — 0,01 D). Allein wenn ich mit diesem Werth von (S) das specifische Gewicht der Schwefelverbindungen berechne, so finde ich diefs fast stets bedeutend kleiner, als die Beobachtungen ergeben. Ich habe defshalb, um die Dichtigkeit der bekannten flüssigen Schwefelverbindungen möglichst annähernd auszudrücken, angenommen, (S) sey = 15. (9,75 — 0,01 D). (Vergl. §. 44.) Hiernach wäre (S) für die verschiedenen Werthe von D:

D.	(S).	D.	(S).	D.	(S).	D.	(S).	D.	(S).	D.	(S).
0	146,25	50	138,75	100	131,25	150	123,75	200	116,25	250	108,75
10	144,75	60	137,25	110	129,75	160	122,25	210	114,75	260	107,25
20	143,25	70	135,75	120	128,25	170	120,75	220	113,25	270	105,75
30	141,75	80	134,25	130	126,75	180	119,25	230	111,75	280	104,25
40	140,25	90	132,75	140	125,25	190	117,75	240	110,25	290	102,75

§. 31. **Mittelst dieser und der vorhergehenden Tabellen sind die specifischen Gewichte folgender Schwefelverbindungen berechnet:**

Substanz.	Formel.	Siedepunkt.	Beob. Temp.	D.	Berechn. specif. Volum	Atomgewicht.	Berechn. specifisches Gewicht.	Beobachtetes specifisches Gewicht.
Schwefelsäure	SO_4H_2	288 Davy.	25	263	320	613,5	1,915	1,849 Ure.
Die Verbindung	$S_3Cl_6O_6$	77 Régnault.	20	57	1515	2530,8	1,670	1,659 Régnault.
	$S_6Cl_6O_{15}$	145 Rose.	16	129	2234	4034	1,806	1,818 Rose.
Senföl	$C_8H_{10}N_2S_2$	143 Dumas u. P.	*	128	1203	1278	1,062	1,015 Dumas u. Pelouze.
Xantharin	$C_8H_{16}O_4S$	145 Couërbe.	*	130	1276	1301	1,019	1,012 Couërbe.
Schwefelkohlenstoff	CS_2	46,6 Gay-Lussac.	15,1	41,5	355	477	1,344	1,269 Gay-Lussac.
Schwefelmethyl	C_2H_6S	41 Régnault.	21	20	468	388,5	0,830	0,845 Régnault.
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	73 —	20	53	710	563,5	0,793	0,825 —
„ quadrichloruré	$C_4H_2Cl_8S$	160 —	24	136	1387	2283,9	1,647	1,673 —
Zweif.Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S_2$	151 Morin.	*	136	775	764,5	0,987	1 Morin.
Mercaptan	$C_4H_{12}S_2$	36,2 Liebig.	21	15,2	941	777	0,826	0,835 Liebig.
Amylmercaptan	$C_{10}H_{24}S_2$	117 Krutzsch.	21	96	1599	1302	0,814	0,835 Krutzsch.
Schwefels Methylox.	$C_2H_6O_4S$	188 Dumas u. P.	22	166	590	788,5	1,336	1,324 Dumas u. Peligot.
Chlorschwefel	S_2Cl_2	138 Dumas.	15	123	494	844,6	1,709	1,687 Dumas.
	SCl_2	64 —	15	49	398	643,6	1,617	1,620 —

§. 32. Ich habe im Vorhergehenden die Unsicherheit hervorgehoben, mit welcher die Annahmen für das specifische Volum von Chlor, Stickstoff und Schwefel in ihren flüssigen Verbindungen behaftet sind. Dafs sich indefs aus den hier dafür angenommenen Zahlen die Dichtigkeit vieler Verbindungen sehr genau mit den Beobachtungen übereinstimmend berechnet, dafs überhaupt unsere Annahmen für die specifischen Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Stickstoff und Schwefel die Dichtigkeit so vieler Verbindungen richtig ausdrücken, dafs die Zahl der wenigen Substanzen, für die sich jetzt noch eine erhebliche Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung herausstellt, dagegen fast verschwindet, läfst sich nicht läugnen. Es scheint mir in dem Vorhergehenden ein sehr starker Beweis für die Zweckmäfsigkeit der Annahme enthalten zu seyn, dafs das specifische Volum einer Verbindung die Summe der specifischen Volume ist, mit welchen die Bestandtheile in ihr enthalten sind, dafs der Unterschied, welcher zwischen der Summe der specifischen Volume der Bestandtheile im isolirten Zustande und dem specifischen Volum der Verbindung aus ihnen stattfindet, nicht als eine Condensation oder Dilatation der ganzen Verbindung, sondern als eine Aenderung des specifischen Volums eines oder mehrerer Bestandtheile aufzufassen ist, mit einem Wort, dafs in einem solchem Falle einem oder mehreren Bestandtheilen ein anderes specifisches Volum in ihrer Verbindung beizulegen ist, als ihnen im isolirten Zustand zukommt. Diese Betrachtungsweise, die bei Bildung einer Verbindung statthabende Condensation oder Dilatation nicht auf die Verbindung, sondern nur auf die Elemente zu beziehen, ist bekanntlich zuerst von Hrn. Prof. Schröder versucht, später aber von ihm als unrichtig wieder verworfen worden. Den zahlreichen Beweisen, die ich in meinem Schriftchen »über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen« (Frankfurt 1841) (— bei weitem die meisten der hier für die Elemente in ihren Verbindungen von mir be-

stimmten specifischen Volume haben sich mir in vielen neu hinzugekommenen Beobachtungen bestätigt, und nur sehr wenige haben sich daraus etwas von meinen früheren Annahmen abweichend richtiger bestimmt —) für die Zweckmäfsigkeit dieser Betrachtungsweise. gab, schliefsen sich hier neue Belege für dieselbe an. Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten unserer Berechnungsweise und den Beobachtungen scheint mir grofs genug zu seyn, dafs man die erstere als eine fast immer sehr annähernd genaue Vorausbestimmung der Dichtigkeit gestattend betrachten kann; sie scheint mir den Beobachtungen der Dichtigkeit ein sehr erhöhtes Interesse zu verleihen, indem man jetzt die directe Bestimmung mit einer Berechnung vergleichen kann, und zur häufigeren und genaueren Ermittelung des Siedepunkts und der Dichtigkeit anzuregen.

§. 33. Um diese Berechnung zu erleichtern, stelle ich hier die oben einzeln gegebenen Bestimmungen, welche specifische Volume für C, H, O, Cl, N, S in einer flüssigen Verbindung bei einer um D° vom Siedepunkt derselben abstehenden Temperatur anzunehmen sind, in eine vollständige Tabelle zusammen:

D.	(C). (A.G. = 75.)	(H). (A.G. = 6,25.)	(O). (A.G. = 100.)	(Cl). (A.G. = 221,3)	(N). (A.G. = 88.)	(S). (A. G. = 201.)
0	78,0	29,25	58,5	136,5	87,75	146,25
10	77,2	28,95	57,9	135,1	86,85	144,75
20	76,4	28,65	57,3	133,7	85,95	143,25
30	75,6	28,35	56,7	132,3	85,05	141,75
40	74,8	28,05	56,1	130,9	84,15	140,25
50	74,0	27,75	55,5	129,5	83,25	138,75
60	73,2	27,45	54,9	128,1	82,35	137,25
70	72,4	27,15	54,3	126,7	81,45	135,75
80	71,6	26,85	53,7	125,3	80,55	134,25
90	70,8	26,55	53,1	123,9	79,65	132,75
100	70,0	26,25	52,5	122,5	78,75	131,25
110	69,2	25,95	51,9	121,1	77,85	129,75
120	68,4	25,65	51,3	119,7	76,95	128,25
130	67,6	25,35	50,7	118,3	76,05	126,75

D.	(C). (A.G.= 75.)	(H). (A. G. = 6,25.)	(O). (A G. = 100.)	(Cl). (A.G. = 221,3.)	(N). (A.G = 88.)	(S). (A.G.=201)
140	66,8	25,05	50,1	116,9	75,15	125,25
150	66,0	24,75	49,5	115,5	74,25	123,75
160	65,2	24,45	48,9	114,1	73,35	122,25
170	64,4	24,15	48,3	112,7	72,45	120,75
180	63,6	23,85	47,7	111,3	71,55	119,25
190	62,8	23,55	47,1	109,9	70,65	117,75
200	62,0	23,25	46,5	108,5	69,75	116,25
210	61,2	22,95	45,9	107,1	68,85	114,75
220	60,4	22,65	45,3	105,7	67,95	113,25
230	59,6	22,35	44,7	104,3	67,05	111,75
240	58,8	22,05	44,1	102,9	66,15	110,25
250	58,0	21,75	43,5	101,5	65,25	108,75
260	57,2	21,45	42,9	100,1	64,35	107,25
270	56,4	21,15	42,3	98,7	63,45	105,75
280	55,6	20,85	41,7	97,3	62,55	104,25
290	54,8	20,55	41,1	95,9	61,65	102,75
300	54,0	20,25	40,5	94,5	60,75	101,25

Ich will dieser Tabelle noch einige Bemerkungen hinzufügen, welche mir von theoretischer Wichtigkeit zu seyn scheinen, obgleich sie wohl erst spät auf practische Anwendungen Einflufs haben werden. Meines Dafürhaltens ist mit unser ganzen Betrachtungsweise die Annahme von gleicher Wahrscheinlichkeit, dafs die specifischen Volume, welche den Elementen in Verbindungen zustehen, und für einige in der vorhergehenden Tabelle annähernd bestimmt sind, dieselben sind, wie die, welche sie im isolirten Zustand haben, und dafs diefs ganz allgemein gültig ist; d. h. also, dafs z. B. der Schwefel in einer flüssigen Verbindung bei 100° unter dem Siedepunkt derselben mit demselben specifischen Volum enthalten ist, welches er selbst isolirt im flüssigen Zustande bei 100° unter seinem Siedepunkt hat. Die vorstehende Tabelle bietet in dieser Beziehung mehrere Anhaltspunkte, welche zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, allein die in ihr enthaltenen Gröfsen sind noch lange nicht mit der Genauigkeit bestimmt, die

Annahme, welche wir §. 14 über die Aenderung der specifischen Volume durch Aenderung der Temperatur machten, ist viel zu willkürlich, als dafs es mit dem Gang einer vorsichtigen Forschung vereinbar wäre, hier schon auf diesen Gegenstand ausführlicher einzugehen. Nur das mufs ich hier noch hervorheben, dafs die Beilegung eines andern specifischen Volums an ein Element, als dieses im isolirten Zustande zeigt, nichts anders als ein anderer, und nicht genauer, Ausdruck dafür ist, dafs wir alle specifischen Volume nur für correspondirende Temperaturen vergleichen dürfen. Es hat viele Wahrscheinlichkeit, dafs für feste Körper solche Temperaturen annähernd correspondirende sind, welche gleichweit von den Schmelzpunkten abstehen. Wir sagen nun z. B.: das specifische Volum des Kaliums in seinen Verbindungen, in seinem schwefelsauren Salz z. B., ist ein anderes, als das, was für das Kalium im isolirten Zustand beobachtet worden ist, denn das specifische Volum des schwefelsauren Kalis ist kleiner als das des Kaliums. Wir haben jetzt noch nicht die Mittel, statt dieser Art die specifischen Volume auf einander zu beziehen, die richtigere anzuwenden, denn wir kennen das specifische Volum des Kaliums und seiner Verbindungen nur für mittlere Temperatur. Aber sicher ist das specifische Volum des Kaliums dasselbe in seinen Verbindungen, wie im isolirten Zustande, wohlgemerkt für gleichweite Abstände von den Schmelzpunkten. Wenn wir das specifische Volum des Kaliums bei einem Temperaturabstand von dem Schmelzpunkt dieses Metalls beobachten könnten, der so grofs ist, wie der Temperaturabstand zwischen dem Schmelzpunkt des schwefelsauren Kalis und der Temperatur, für welche wir das specifische Volum dieses Salzes beobachten: so würden wir gewifs finden, dafs das specifische Volum des Kaliums viel kleiner ist als das des Salzes, während uns die Beobachtungen, die für eine und dieselbe, für mittlere, Temperatur angestellt sind, das Gegentheil ergeben. Das specifische Volum, welches anders ist als das für das Kalium im

isolirten Zustand beobachtete, und welches wir dem Kalium in seinem schwefelsauren Salze z. B. beilegen, ist approximativ dasjenige, welches das Kalium bei einem Temperaturabstand von seinem Schmelzpunkt hat, der der Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des schwefelsauren Kalis und der Beobachtungstemperatur für die Dichtigkeit dieses Salzes gleich ist. Allein wir haben jetzt noch nicht die Mittel, in dieser Weise die specifischen Volume zu betrachten; wir müssen jetzt noch die der Elemente und Verbindungen in der Weise aufeinander beziehen, wie ich es in meinem Schriftchen »über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen« gethan habe.

§. 34. In dem Vorhergehenden haben wir die nöthigen Anhaltspunkte gegeben, um den Nutzen unserer Berechnungsweise in practischer Beziehung würdigen zu lassen; es bleibt noch übrig, das Princip dieser Berechnungsweise in theoretischer Beziehung einer schärferen Kritik zu unterwerfen.

Unsere Annahmen für die specifischen Volume, womit wir uns C, H, O (§. 17), Cl (§. 26), N (§. 28), S (§. 30) in Verbindungen bei verschiedenen Abständen vom Siedepunkt enthalten denken, die Annahmen, welche wir im vorhergehenden §. nochmals tabellarisch zusammenstellten, lassen sich auch so zusammenfassen:

Das specifische Volum einer flüssigen Verbindung, welche aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Wasserstoff, c Atomen Sauerstoff, d Atomen Chlor, e Atomen Stickstoff, f Atomen Schwefel besteht, ist für eine Temperatur, welche um D^0 von dem Siedepunkt der Verbindung absteht, sehr annähernd ausgedrückt durch

$$(8\,a + 3\,b + 6\,c + 14\,d + 9\,e + 15\,f) \times (9{,}75 - 0{,}01\,D)$$

und alle berechneten specifischen Volume und Dichtigkeiten, welche in den vorhergehenden Tabellen aufgeführt wurden, können als aus dieser Formel abgeleitet betrachtet werden. Nur die Einfachheit dieser Formel, verglichen mit der grofsen Zahl

der Verbindungen, deren Dichtigkeit sie sehr gut ausdrückt, berechtigte mich, sie hier mitzutheilen.

§. 35. Die eben aufgestellte Formel führt zu einigen Schlufsfolgerungen, die wir hier durchgehen müssen, um uns ein Urtheil über ihren wahren Werth zu verschaffen.

Wäre die Form der Formel und alle in ihr enthaltenen numerischen Bestimmungen absolut richtig, so könnte sie nicht allein dazu dienen, aus dem beobachteten Siedepunkt und der bekannten atomistischen Zusammensetzung einer Verbindung das specifische Volum (oder die Dichtigkeit) derselben für jede Temperatur zu berechnen, sondern auch dazu, aus der bekannten atomistischen Zusammensetzung und einer Dichtigkeitsbeobachtung für eine bestimmte Temperatur den Abstand der Beobachtungstemperatur von dem Siedepunkt, d. h. den Siedepunkt selbst, abzuleiten.

Theoretisch ist diefs nicht uninteressant, insofern es zuerst eine Möglichkeit zeigt, den Siedepunkt indirect zu bestimmen, allein bei dem Zustand unserer Formel, worin sich diese jetzt noch befindet, wo die Form der Formel noch gar nicht sicher ist und die in ihr enthaltenen Zahlenbestimmungen sehr unsicher sind, wäre es zu gewagt, eine derartige Bestimmung des Siedepunkts mittelst ihrer zu versuchen, da ein kleiner Fehler in ihren numerischen Daten einem grofsen Irrthum im Siedepunkt entspricht.

§. 36. Dafs die Zahlenbestimmungen in unserer Formel — die Annahmen für die specifischen Volume der Elemente in Verbindungen bei den Siedepunkten derselben, wie die Annahme für die Aenderung der specifischen Volume durch Aenderung der Temperatur — unsicher sind, habe ich in den einzelnen Fällen, wo ich jede solche Bestimmung ableitete, hinreichend hervorgehoben. Dafs aber auch die Form der Formel noch gar nicht sicher ist, ergiebt sich sogleich bei genauerer Untersuchung. Die folgenden Betrachtungen werden darthun, dafs man sich

grofsen Irrthümern aussetzen würde, wollte man alle theoretische Folgerungen aus der Form der Formel annehmen, — so sehr tauglich sich diese auch zu practischen Zwecken, als rein empirischer Ausdruck vieler Beobachtungen, bewährt hat.

Die Form unserer Formel beruht auf folgenden Annahmen:

1) Dafs die specifischen Volume, welche für C, H, O, Cl, N, S in flüssigen Verbindungen anzunehmen sind, bei correspondirenden Temperaturen stets in denselben Verhältnissen unter sich stehen.

Diese Annahme ist nach §. 14 und 15 zwar die einfachste, aber doch eine ganz willkürliche.

2) Dafs als correspondirende Temperaturen gleichweit vom Siedepunkt abstehende betrachtet werden können.

Diese Annahme giebt für die Praxis in den meisten Fällen hinlänglich annähernde Resultate, ist aber streng genommen nicht richtig (§. 7), und führt defshalb zu falschen theoretischen Resultaten.

§. 37. Solche falsche theoretische Resultate sind z. B. folgende:

Nach unserer Formel wäre die Contraction, welche eine Flüssigkeit durch Erkaltung vom Siedepunkt an um x° erleidet, immer dieser Gröfse x proportional.

Die Erfahrung widerlegt diefs für bei weitem die meisten Flüssigkeiten auf das Bestimmteste; fast stets ist die Contraction für ein bestimmtes Temperaturintervall um so kleiner, in je weiterem Abstand vom Siedepunkt sich dieses befindet.

Nach unserer Formel müfsten weiter alle Flüssigkeiten, wenn man von ihnen bei ihren Siedepunkten gleiche Volume nimmt, bei gleichweiten Abständen von den Siedepunkten gleiche Volume einnehmen; das Volum jeder Flüssigkeit, bei ihrem Siedepunkt = 9,75 gesetzt, müfste bei D° Abstand vom Siedepunkt 9,75 — 0,01 D seyn. Auch diese Folgerung wird durch die Erfahrung nicht bestätigt, diese widerspricht ihr vielmehr stets,

auch wenn für die numerischen Bestimmungen 9,75 und 0,01 andere Gröfsen als richtigere später eingeführt werden sollten.

§. 38. Diese Betrachtungen zeigen, mit welchem Mifstrauen man die theoretischen Resultate der Formel zu betrachten hat. Wir haben eben von den Folgerungen gesprochen, welche sich aus der *Form* der Formel ergeben, — welche unabhängig sind von einer Aenderung der in ihr enthaltenen numerischen Bestimmungen; sprechen wir jetzt von den Folgerungen, welche aus unserer Bestimmung der specifischen Volume, womit wir uns die Elemente in flüfsigen Verbindungen enthalten denken, hervorgehen.

Diese Bestimmungen beruhten auf sehr unsicheren Voraussetzungen; so ist die Annahme, dafs das specifische Volum des Wasserstoffs halb so grofs sey als das des Sauerstoffs (§. 12) lange nicht hinlänglich durch directe Beobachtungen unterstützt, um als zuverläfsig gelten zu können; es ist möglich, dafs das Verhältnifs der specifischen Volume nahe so ist, ohne dafs es vollkommen genau statt hat, ebenso wie sich bei der Bestimmung der Atomgewichte für die Elemente einfache Verhältnisse oft ziemlich approximativ ergeben, die aber nach den zuverlässigsten Beobachtungen doch nicht in aller Schärfe statt haben. — Doch war jene Annahme, das specifische Volum des Sauerstoffs sey das Doppelte von dem des Wasserstoffs, die Basis aller Bestimmungen, welche specifische Volume den sechs Elementen in denjenigen Verbindungen beizulegen seyen, die sich durch ihre Vereinigung bilden, und die wir in den oben gegebenen Zusammenstellungen betrachteten.

Wir bestimmten mittelst dieser Annahme das specifische Volum des Wasserstoffs, des Sauerstoffs, des Kohlenstoffs in einer Verbindung für verschiedene Abstände von dem Siedepunkt derselben; wir nahmen weiter an, das Verhältnifs der specifischen Volume dieser Elemente sey bei allen correspondirenden Temperaturen dasselbe. Um diese letztere Annahme mög-

lichst einfach ausdrücken zu können, zerlegten wir die specifischen Volume, welche jenen Elementen in flüssigen Verbindungen zuzuschreiben sind, in Factoren, so dafs Ein Factor in allen derselbe ist. Wir fanden, dafs sich jene specifischen Volume sehr einfach in der Weise ausdrücken lassen, dafs man für eine um D° vom Siedepunkt der Verbindung abstehende Temperatur setzt:

$$\left.\begin{array}{l}(C) = 8 \\ (H) = 3 \\ (O) = 6\end{array}\right\} \times (9{,}75 - 0{,}01\ D).$$

und in ähnlicher Weise, als Multipla von (9,75 — 0,01 D), suchten wir das specifische Volum zu bestimmen, welches wir für Chlor, Stickstoff, Schwefel in Verbindungen anzunehmen haben.

Diese Art, die specifischen Volume der Elemente auszudrücken, führt zu Folgerungen, deren wir hier, ihrer Unsicherheit ungeachtet, erwähnen müssen, weil einige Gelehrte Behauptungen aufgestellt haben, die mit diesen Folgerungen im nächsten Zusammenhang stehen.

§. 39. Nehmen wir zwei Verbindungen — die eine bestehe aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Wasserstoff, c Atomen Sauerstoff u. s. w., die andere aus a_1 Atomen Kohlenstoff, b_1 Atomen Wasserstoff, c_1 Atomen Sauerstoff u. s. w. — so sind die specifischen Volume dieser Flüssigkeiten bei D° Abstand von ihrem Siedepunkt:

$$(8\,a + 3\,b + 6\,c \ldots.) \times (9{,}75 - 0{,}01\ D)$$

und $$(8\,a_1 + 3\,b_1 + 6\,c_1 \ldots.) \times (9{,}75 - 0{,}01\ D)$$

oder aber es ist das Verhältnifs zwischen diesen specifischen Volumen für correspondirende Temperaturen:

wie $(8\,a + 3\,b + 6\,c \ldots..)$ zu $(8\,a_1 + 3\,b_1 + 6\,c_1 \ldots.)$

und man hätte so einen abgekürzten, einen einfacheren Ausdruck für das Verhältnifs der specifischen Volume.

Mehrere Gelehrte haben früher bereits ausgesprochen, dafs

bei correspondirenden Temperaturen die specifischen Volume der Flüssigkeiten in einfachen Verhältnissen stehen.

Persoz (Chimie moleculaire, 1839, Seite 223—228) sprach, bei der Betrachtung der specifischen Volume von Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, und ihrer Aenderung durch Variation der Temperatur, zuerst davon, dafs gleiche Volume von verschiedenen Flüssigkeiten Quantitäten von Materie einschliefsen, die im Verhältnifs ihrer Atomgewichte stehen, bei solchen fände somit ein einfaches Verhältnifs der specifischen Volume statt.

Hr. Prof. Schröder stellte bereits 1841 (Poggend. Annalen, Bd. LII, Seite 288) den Satz auf, dafs Gleichheit oder ein einfaches Verhältnifs der specifischen Volume bei Flüssigkeiten in solchen ungleichen Temperaturzuständen statt finde, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben; ohne indefs irgend einen Beweis zu geben. Diese Ansicht hat er neuerdings (in seiner Schrift: »die Molekularvolume der chemischen Verbindungen« u. s. w., Mannheim 1843, Seite 125 ff.) als die Basis der Theorie der specifischen Volume flüssiger Verbindungen hingestellt, und durch Discussion von Beobachtungen zu erhärten gesucht.

Er hat für mehrere flüssige Verbindungen die s. g. einfachen Verhältnisse ausgesprochen, in welchen nach seiner Meinung die specifischen Volume derselben stehen sollen; ich habe seine Aussprüche in einer Kritik seines genannten Werkes (»Bemerkungen zur Volumtheorie«, Braunschweig 1844, Seite 111 ff.) näher geprüft, und die Beweise, welche er dafür beizubringen geglaubt hat, als vollkommen unhaltbar und nichts beweisend bezeichnet; so fern sich nehmlich aufser den Verhältnifszahlen, welche er dort als die für die specifischen Volume der Flüssigkeiten allein gültigen hingestellt hat, eine Menge anderer mit dem gleichen Recht und der gleichen Wahrscheinlichkeit hinstellen lassen.

Jene Kritik war beendigt, ehe mich der eben zu betrach-

tende Gegenstand beschäftigte; ich habe auch jetzt an ihr nichts zu ändern, nichts zurückzunehmen. Nur habe ich jetzt für Hrn. Prof. Schröder zu wahren, dafs sich unter den a. a. Ort von ihm ausgesprochenen Verhältnifszahlen einige finden, welche mit den Folgerungen übereinstimmen, die sich aus unserer Formel ableiten liefsen, wenn sie als vollkommene Wahrheit ausdrückend betrachtet werden könnten. Es ist das letztere nicht der Fall, wäre es aber auch, so änderte diefs doch nicht das Geringste an der Richtigkeit meines Urtheils über den Werth von Hrn. Schröder's Theorienmacherei in Betreff des specifischen Volums flüssiger Verbindungen *).

---

*) Jene Kritik enthält zur Genüge die Beweise, wie leichtsinnig von Hrn. Prof. Schröder Regelmäfsigkeiten, die ihm statt zu haben scheinen, und die er unter einer Menge mit demselben Recht aufzustellender allein bemerkt, als die einzig existirenden, als die Grundlage der Volumtheorie flüssiger Verbindungen angenommen werden. Es ist mir unangenehm, darauf zurückkommen zu müssen, allein es ist nothwendig, hier darauf aufmerksam zu machen, wie die s. g. einfachen Verhältnisszahlen, welche Hr. Prof. Schröder für die specifischen Volume der Flüssigkeiten giebt, rein auf gut Glück hin ausgesprochen sind, und wie die Uebereinstimmung, welche sich zwischen einigen seiner Aussprüche und den, in theoretischer Beziehung sehr unsicheren, Folgerungen aus unsrer Formel ergeben, auf Nichts mehr als auf einem Zufall beruht. Denn nicht genug, dafs er gar keinen Grund hatte, unter den vielen sogenannten einfachen Verhältnissen, welche sich seiner Betrachtungsweise nach mit ganz gleichem Recht hätten aufstellen lassen (vergl. meine »Bemerkungen« u. s. w. Seite 114 ff.) eins vorzuziehen und dieses als das wahre hinzustellen, ist seine Arbeit so sehr aller und jeder Grundlage baar und ledig, dafs sie jedes Irrthums grade so gut als Beweises sich bedienen kann, wie einer Wahrheit. Nachdem z. B. Hr. Prof. Schröder s. g. einfache Verhältnisszahlen für die specifischen Volume von Wasser, Aether und Alkohol ausgesprochen hat, sucht er eine Bestätigung für seine Ansicht in den Beobachtungen an Ditetryl, Aldehyd und Aethylchlorid. Er glaubt auch seine Ansicht »vollkommen bestätigt« zu finden, namentlich am Aethylchlorid, für welches er — ich weifs nicht, durch welchen Schreib- oder Druckfehler — Thénard's Beobachtung des specifischen Gewichts bei 5° zu 0,774, das specifische Volum dem-

Nach unserer Formel verhalten sich z. B. die specifischen Volume von Wasser, Aether und Alkohol

wie	$H_2 + O$		
	$3.2 + 6$	d. h. wie 12	d. h. wie 3
zu	$C_4 + H_{10} + O$		
	$8.4 + 3.10 + 6$	zu 68	zu 17
zu	$C_4 + H_{12} + O_2$		
	$8.4 + 3.12 + 6.2.$	zu 80	zu 20

und diese letzteren Verhältnifszahlen hat Hr. Professor Schröder aus der Menge der nach seiner Betrachtungsweise möglichen wirklich allein als die statthabenden aufgestellt.

Als minder zuverlässig hat Hr. Prof. Schröder ausgesprochen, dafs sich die specifischen Volume verhalten

		nach unserer Formel ist das Verhältnifs:
von Ditetryl zu Alkohol	wie 7 : 20	wie 7 zu 20
von Aldehyd zu Alkohol	wie 18 zu 20	wie 17 zu 20.

Er sprach aufserdem noch folgende Verhältnifszahlen zwischen den specifischen Volumen aus, allein als noch weniger sicher:

		nach unserer Formel ist das Verhältnifs:
Holzgeist zu Alkohol wie	14 : 20	13 : 20
Essigs. Methyl / Ameisens. Aethyl zu Alkohol wie	27 : 20	27 : 20
Essigs. Aethyl zu Alkohol wie	34 : 20	34 : 20
Naphtha ($C_6\ H_{10}$) zu Alkohol wie	18 : 20	19,5 : 20

In Betreff der Chlorverbindungen nahmen wir oben, als die Beobachtungen im Allgemeinen am Besten ausdrückend, für das specifische Volum des Chlors in seinen flüssigen Verbindungen den Werth 14 . (9,75 — 0,01 D) an; wir setzten das Verhält-

gemäfs zu 1040 setzt. Aber Thénard beobachtete bei 5° das specifische Gewicht 0,874, und das specifische Volum ist 921. — *Solche* Bestätigungen hat die Theorie aufzuweisen, deren einzelne Aussprüche oben mit den Folgerungen aus unsrer Formel zu vergleichen sind.

nifs zwischen dem specifischen Volum des Kohlenstoffs und dem des Chlors wie 8 : 14. Das Folgende giebt eine Vergleichung der Verhältnisse der specifischen Volume der Chlorverbindungen nach dieser Annahme (die in unsere Formel aufgenommen ist) und Hrn. Prof. Schröder's Aussprüchen:

	nach Hrn. Prof. Schröder's Ausspruch:	nach unserer Formel:
$C_2\ H_4\ Cl_4$ zu Alkohol	wie 21 : 20	wie 21 : 20
$C_2\ H_2\ Cl_6$	— — — 27 : 20	— 26,5 : 20
$C_2\ Cl_8$	— — — 33 : 20	— 32 : 20
$C_4\ H_8\ Cl_4$	— — — {29 : 20 / 27 : 20}	— 28 : 20
$C_4\ H_6\ Cl_6$	— — — 33 : 20	— 33,5 : 20
$C_4\ H_4\ Cl_8$	— — — 39 : 20	— 39 : 20
$C_4 H_2 Cl_6 O_2$	— — — 34 : 20	— 33,5 : 20
$C_2\ H_2\ Cl_2$	— — — 13 : 20	— 12,5 : 20

Die zwei verschiedenen Verhältnifszahlen des Hrn. Professor Schröder für $C_4\ H_8\ Cl_4$ gehen, die eine auf Aether hydrochlorique monochloruré, die andere auf Elaylchlorür. Von seinen Aussprüchen für die Verhältnifszahlen der specifischen Volume der Chlorverbindungen betrachtet Herr Professor Schröder nur den für das Aethylchlorid als zuverläfsiger: dieser ist durch die Note Seite 116. beseitigt. In den oben angeführten Fällen stimmen Hrn. Prof. Schröder's Aussprüche zweimal mit den Resultaten unserer Formel überein, siebenmal nicht.

Dafs sich das specifische Volum des Chlors in flüssigen Verbindungen zu dem des Kohlenstoffs verhalte, wie 14 zu 8, ist eine unsichere Annahme (§. 26 und 27). Allein man sieht sogleich, dafs durch eine Aenderung dieser Annahme sich eine Uebereinstimmung der Folgerungen aus unserer Formel mit Hrn. Schröder's Aussprüchen nicht erreichen läfst; diese tritt alsdann vielleicht ein in Fällen, wo in der obigen Zusammenstellung sich keine zeigt, aber wo dies der Fall war, geht mit

einer Aenderung der Annahme auch wieder die Uebereinstimmung verloren.

Wir fanden oben (§. 30), dafs nach den Beobachtungen an dem Schwefelkohlenstoff das specifische Volum des Schwefels in seinen Verbindungen sich zu dem des Kohlenstoffs wie 16 : 8 zu verhalten scheint, dafs aber die Dichtigkeit der meisten andern Schwefelverbindungen besser dargestellt wird durch die Annahme des Verhältnisses (S) : (C) = 15 : 8. Hr. Prof. Schröder hat für verschiedene Schwefelverbindungen, am bestimmtesten für den Schwefelkohlenstoff, ausgesprochen, in welchen s. g. einfachen Verhältnissen nach ihm ihre specifischen Volume stehen; wir vergleichen hier seine Aussprüche mit den aus den beiden oben genannten Annahmen sich ergebenden Folgerungen:

Das Verhältnifs der specifischen Volume ist

	nach Hrn. Schröder	nach d. Annahme (S):(C)=16:8	nach d. Annahme (S):(C)=15:8
zwischen CS_2 u. Alkohol wie	10:20	10 :20	9,5:20
— C_2H_6S — —	12:20	12,5:20	12,2:20
— $C_4H_{10}S$ — —	19:20	19,7:20	19,2:20.

Es gelten hier dieselben Bemerkungen, wie oben bei den Chlorverbindungen.

Nach Hrn. Prof. Schröder ist das specifische Volum jeder flüssigen Verbindung, das des Alkohols = 20 gesetzt, eine ganze Zahl. Nach den vorhergehenden zahlreichen Beispielen ist dies als Folgerung aus unserer Formel nicht der Fall.

Hr. Prof. Schröder meint nämlich, das specifische Volum jeder flüssigen Verbindung sey bei ihrer Siedehitze ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von 39,03. Diese Ansicht findet aber schlechterdings keine Stütze in unserer Formel. Wenn nach dieser das specifische Volum einer Verbindung aus a Atomen C, b Atomen H, c Atomen O, d Atomen Cl, e Atomen N, f Atomen S bei dem Siedepunkt (für D = o) ausgedrückt ist durch

$$(8\,a + 3\,b + 6\,c + 14\,d + 9\,e + 15\,f) \times 9{,}75$$

so ist es nur ein Zufall, wenn dieser Werth ein Multiplum von 39 ist; dies hat nämlich statt, wenn der erste Theil der Formel (8 a + 3 b . . . .) zufällig eine Summe giebt, die ein Multiplum von 4 ist. Auch wenn man die Annahmen für das specifische Volum von Cl, N und S als minder zuverläfsig nicht beachten oder anders annehmen wollte, bleibt es doch eine Sache des Zufalls, ob der erste Theil der Formel ein Multiplum von 4 ist.

Hrn. Prof. Schröder's Anschauungsweise findet — wenn sie auch nicht schon an und für sich, der ganzen Art nach, wie sie von ihm aufgestellt und mit angeblichen Beweisen versehen wurde, verwerflich wäre — um so weniger eine Stütze in unserer Formel, als er die wichtigsten Regelmäfsigkeiten bestreitet, welche von mir schon früher erkannt wurden, und jetzt als specielle Fälle der Formel sich darstellen. Es ist diefs die Constanz der Differenz zwischen den specifischen Volumen analoger flüssiger Verbindungen.

Nehmen wir die specifischen Volume der Elemente in ihren Verbindungen, wie sie oben bestimmt wurden, so haben alle Verbindungen, welche z. B. 2 Atome C und 4 Atome H in ihrer Formel mehr enthalten, als andere, ihnen sonst analoge, (allet Aethylverbindungen z. B. verglichen mit den entsprechenden Methylverbindungen,) bei D° Abstand vom Siedepunkt ein constan um $(8.\ 2 + 3.\ 4) \times (9{,}75 - 0{,}01\ D)$ gröfseres specifisches Volum als die letztern.

Nach Hrn. Prof. Schröder ist dieses keineswegs aufser Zweifel gesetzt.

Nach unserer Formel wird durch Substitution von x Atomen Chlor an die Stelle von x Atomen Wasserstoff in einer Verbindung das specifische Volum, für D° Abstand vom Siedepunkt betrachtet, um $(14\ x - 3\ x) \times (9{,}75 - 0{,}01\ D)$ gröfser, und zwar constant, in allen Substitutionsfällen.

Hr. Prof. Schröder leugnet dies bestimmt, und betrachtet es als durch die Beobachtungen widerlegt.

Die Aussprüche des Hrn. Prof. Schröder finden also in unserer hier mitgetheilten Betrachtungsweise keine Unterstützung, sofern sie den Folgerungen aus derselben von vornherein entgegentreten; aber noch in anderer Beziehung finden sie keine in ihr.

Zum Zweck der Aufstellung einer möglichst einfachen Formel zerlegten wir §. 16 die specifischen Volume, welche für C, H, O in flüssigen Verbindungen anzunehmen sind, in Factoren, deren Einer constant in allen specifischen Volumen sich wiederfindet. Für diesen constanten Factor setzten wir (9,75 — 0,01 D); bei dieser Annahme werden die anderen Factoren für (C), (H), (O) ganze Zahlen, so weit sich jetzt darüber urtheilen läfst.

Bei der Festsetzung des specifischen Volums von Chlor, Stickstoff, Schwefel setzten wir für die andern Factoren auch ganze Zahlen, aber nur der Kürze halber, und weil wir sie nicht genauer bestimmen können.

Hrn. Prof. Schröder's Ansicht, dafs die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen bei vergleichbaren Temperaturen in einfachen Verhältnissen stehen, würde in so fern sich bewahrheiten, dafs sie dann Multipla nach ganzen Zahlen von (9,75 — 0,01 D) wären, wenn in unsrer Formel bei weiterer Forschung — alles andere ungeändert — die specifischen Volume aller Elemente in flüssigen Verbindungen sich als Multipla nach ganzen Zahlen von dem eben genannten Factor herausstellten.

Man hat keinen Grund, dieses von vornherein, oder nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen, als allgemein gültig anzunehmen. Die ganzen Zahlen in der Formel, womit wir oben gerechnet haben, sind als der Ausdruck unserer Unwissenheit, weil wir die Gröfsen noch nicht genauer zu bestimmen vermö-

gen, nicht aber als der Ausdruck eines Naturgesetzes zu betrachten.

Ich mufste das Vorhergehende etwas weitläuftig abhandeln, weil für den Fall, dafs sich die zuletzt erwähnten Folgerungen aus unserer Formel, die jetzt noch jedes sicheren Beweises und selbst der Wahrscheinlichkeit entbehren, bewahrheiten sollten, für Hrn. Prof. Schröder zu wahren ist, dafs er schon früher ein Statthaben einfacher Verhältnisse zwischen den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen bei vergleichbaren Temperaturen ausgesprochen hat.

§. 40. Verlassen wir diese unfruchtbaren Betrachtungen; das in den §§. 36 bis hierher Mitgetheilte genügt, um die Unsicherheiten darzuthun, welche den theoretischen Folgerungen aus unserer Formel anhängen. Was aber die praktische Anwendbarkeit derselben betrifft, so scheinen mir die in §§. 20 bis 31 zusammengestellten Tabellen darzuthun, dafs diese Formel

$(8\,a + 3\,b + 6\,c + 14\,d + 9\,e + 15\,f) \times (9,75 - 0,01\,D)$

das specifische Volum einer Verbindung aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Wasserstoff, c Atomen Sauerstoff, d Atomen Chlor, e Atomen Stickstoff und f Atomen Schwefel für die Temperatur D^{0} unter dem Siedepunkt der Verbindung in sehr annähernder Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ausdrückt. Und dieses nur wollte ich beweisen; durch Auffindung eines empirischen Ausdrucks für das specifische Volum und somit auch für die Dichtigkeit flüssiger Verbindungen wollte ich zur Lösung des Problems hinarbeiten, welches in §. 2 aufgestellt wurde.

Die praktische Anwendbarkeit dieser Formel scheint mir durch die grofse Zahl von Resultaten wohl begründet, die sich in sehr genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungen aus ihr ergeben. Die Formel scheint mir das specifische Gewicht von flüssigen Verbindungen für jeden Temperaturabstand vom Siedepunkt mit einer Genauigkeit zu geben, die Aufmerksamkeit verdient; sie giebt das specifische Gewicht in fast allen

Fällen sehr annähernd genau, ohne dafs man indefs daraus die Ausdehnung ableiten könnte. Hierin liegt kein Widerspruch; zwei Angaben verschiedener Beobachter über das specifische Gewicht derselben Verbindung, aber bei verschiedenen Temperaturen, können die Dichtigkeit der Substanz recht genau geben und für die Erkenntnifs dieser Eigenschaft von Wichtigkeit seyn, ohne dafs man es wagen darf, solche Angaben zur Bestimmung des Ausdehnungsvermögens der Substanz benutzen zu wollen. Ebenso giebt unsre Formel für verschiedene Temperaturabstände vom Siedepunkt Resultate, die bei weitem in den meisten Fällen als die Dichtigkeit der Verbindungen sehr gut ausdrückend anzusehen sind, allein diese Resultate lassen sich dessungeachtet nach §. 37 nicht zur Bestimmung des Ausdehnungsvermögens anwenden. Es lassen sich zwar aus der Formel auch in Betreff dieses Punktes einige recht interessante Folgerungen ableiten, was die Gröfse des Ausdehnungsvermögens von 0 bis 20° oder von 0 bis 50° u. s. w. bei verschiedenen Flüssigkeiten angeht, und zwar Folgerungen, die mit vielen Beobachtungen recht gut übereinstimmen, allein es schiene mir sehr gefehlt, hier näher auf solche Folgerungen einzugehen, weil damit der Formel eine viel gröfsere theoretische Wichtigkeit beigelegt würde, als ihr, nach unseren jetzigen Kenntnissen, zugeschrieben werden darf. Und ich glaube, dafs gerade in dem Theil der physikalischen Chemie, zu welchem vorliegende Abhandlung einen Beitrag bildet, wir uns vor nichts mehr als davor in Acht zu nehmen haben, die einfachen Ausdrücke, in welchen wir die isolirten Beobachtungen zu verknüpfen suchen, als unwandelbare Naturgesetze aussprechend zu betrachten, und zu vergessen, dafs wir in einem Theil der Naturwissenschaften arbeiten, dessen Behandlung noch sehr in der Kindheit, wo unser Wissen jetzt noch nothwendig ein sehr unsicheres ist.

§. 41. Doch glaube ich, dafs es der Wissenschaft nur zum grofsen Vortheil gereichen kann, wenn der hier aufgestellten

Formel Beachtung geschenkt wird, wenn für jede flüssige Verbindung, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Stickstoff oder Schwefel enthält, und deren Siedepunkt und atomistische Zusammensetzung bestimmt werden können, die Dichtigkeit nach unsrer Formel berechnet und die Berechnung mit der directen Beobachtung verglichen wird. Zu grofse Differenzen werden darauf hinweisen, ob in der Beobachtung ein Fehler ist, ob in der Formel. Eine Bestätigung oder eine Berichtigung der Formel werden der Wissenschaft gleich nützlich seyn; dafs die Formel nicht unnütz aufgestellt war, zeigt die grofse Anzahl der am besten untersuchten Verbindungen, deren Dichtigkeit sie sehr gut darstellt; Differenzen, die sich ergeben, werden auf Verbesserungen in den numerischen Bestimmungen der Formel hinführen, sie werden vielleicht auch die Form der Formel modificiren, allein die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung, welche unsre Formel in ihrer jetzigen Gestalt zeigt, mufs dann auch in die modificirte übergehen; es ist an der erstern eine Grundlage, ein Anhaltspunkt zu verbessernden Modificationen gewonnen.

Ich habe Alles angeführt, was die Unsicherheit unsrer Formel betrifft; ich glaube nicht, dafs ihr dadurch bei Verständigen Mifsachtung zugewendet wird. Jetzt will ich noch eine weitere practische Folgerung aus der Formel besprechen, wo sich ihre Anwendbarkeit in dieser Beziehung durch Uebereinstimmung mit der Erfahrung wiederum bestätigt.

§. 42. Diese Folgerung ist von Wichtigkeit. Nach unserer Formel müssen alle flüssigen Substanzen von gleicher empirischer Atomconstitution (von gleicher procentischer Zusammensetzung also) bei gleichweit von den Siedepunkten abstehenden Temperaturen gleiches specifisches Gewicht zeigen.

Dieser Folgerung scheint zu widersprechen, dafs man grade für polymere Verbindungen verschiedenes specifisches Gewicht findet. Allein der Widerspruch ist nur scheinbar. Nach unserer

Formel findet gleiches specifisches Gewicht für solche Substanzen bei gleichweit von den Siedepunkten abstehenden Temperaturen statt; polymere Substanzen haben aber verschiedene Siedepunkte; die gewöhnliche Beobachtungstemperatur (mittlere) steht also bei ihnen verschieden weit von den Siedepunkten ab; bei ihnen müssen hier — mit unserer Folgerung ganz im Einklang — die specifischen Gewichte verschieden gefunden werden, für eine höher siedende Substanz die Dichtigkeit gröfser als für eine damit polymere von niedrigerem Siedepunkt.

In Ueberstimmung hiermit hat Aubergier (Journal de Pharmacie, T. 27, pag. 278) empirisch gefunden, dafs die mit Terpentinöl isomeren flüchtigen Oele gleiches specifisches Gewicht haben bei Temperaturen, welche gleichweit von den Siedepunkten abstehen. Ebenso stimmen die Dichtigkeitsbeobachtungen für die Kohlenwasserstoffe, welche noch einmal so viel Atome Wasserstoff als Atome Kohlenstoff enthalten (in der Tabelle §. 20), und für mehrere ähnliche Fälle in dem Vorhergehenden mit dieser Folgerung aus unserer Formel vollkommen überein.

§. 43. Der Gebrauch unserer Formel kann der Bestimmung der Dampfdichtigkeit einer Verbindung an die Seite treten. Die letztere wird ausgeführt, um eine Controlle zu erhalten für die Ermittlung der Verhältnisse, in welchen die Atome der Elemente sich zur Verbindung vereinigen, und zugleich zur Controlle dafür, wieviel elementare Atome in Einem Atom der Verbindung anzunehmen sind. Unsere Formel kann in ihrer jetzigen Gestalt nur in ersterer Beziehung als Controlle versucht werden. Neben der Kenntnifs, in welchen Atom-Verhältnissen die Elemente in einer Verbindung vereinigt sind, reicht die Bestimmung des Siedepunkts hin, um eine Berechnung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit vornehmen zu lassen, und die Beobachtung, mit welcher diese Berechnung verglichen wird, ist leicht und einfach auszuführen. — Allein auch zur Kenntnifs des

Atomgewichts einer flüssigen Verbindung, zur Controlle, wieviel elementare Atome in Einem Atom der Verbindung anzunehmen sind, wird unsere Formel Mittel bieten, wenn die in ihr enthaltenen Gröfsen so genau bestimmt sind, dafs sich der Siedepunkt indirect aus der Kenntnifs der Zusammensetzung und der Dichtigkeit bei einer bestimmten Temperatur ermitteln läfst (§. 35.).

Die Bestimmung der Dampfdichtigkeit bietet bei polymeren Substanzen z. B. zur Bestimmung des Atomgewichts einen Anhaltspunkt, weil die Dampfdichtigkeit bei ihnen verschieden ist, weil die Condensation im Dampfzustand verschieden ist. Allein dann ist auch der Siedepunkt verschieden. Ist also der Zusammenhang bekannt, in dem der Siedepunkt einer Verbindung mit der Condensation steht, welche die Verbindung im Dampfzustand zeigt: so reicht die Kenntnifs der empirischen Atomconstitution und die Bestimmung des Siedepunkts einer Verbindung hin, um die Condensation, welche für sie im Dampfzustand statt hat, abzuleiten.

Diesen Zusammenhang werde ich demnächst in einer besonderen Abhandlung ausführlicher besprechen, doch mufs ich, was die Einführung des Siedepunkts in unsere Berechnungsweise und was die Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der atomistischen Constitution angeht, hier noch folgendes bemerken.

§. 44. Ich habe bisher immer von dem Siedepunkt so gesprochen, als ob er eine unveränderliche Eigenschaft einer Verbindung sey. Ich konnte dies nicht vermeiden, wollte ich nicht, die Zahl der gleichzeitig zu betrachtenden Begriffe noch mehr vergröfsernd, unverständlich werden. Allein der Siedepunkt ist nichts absolut constantes, er ist die einer gewisser Spannkraft der Dämpfe entsprechende Temperatur, er ist von dem Luftdruck abhängig. Die gewöhnlichen Siedepunktsangaben gelten indefs alle für nahe denselben Luftdruck; die Differenzen können wenigstens jetzt noch nicht wohl in Rechnung gebracht werden. Es entschuldigt dies, dafs ich bisher den Siedepunkt als eine un-

veränderliche Eigenschaft, als den unveränderlichen Ausgangspunkt betrachtete, von wo aus wir die Temperaturabstände zählten, für welche wir gewisse Gröfsen als die specifischen Volume der in flüssigen Verbindungen enthaltenen Elemente gelten lassen. Man sieht indefs jetzt leicht ein, wie die Sache eigentlich aufzufassen ist. Statt zu sagen: der Kohlenstoff hat in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben das specifische Volum 78, mufs es eigentlich heifsen: der Kohlenstoff hat in flüssigen Verbindungen bei Temperaturen, wo die Dampfelasticität der Verbindungen etwa 0,76 Meter ist, das specifische Volum 78. In gleicher Weise wären die specifischen Volume der Elemente in flüssigen Verbindungen, wie wir sie oben in der Tabelle §. 33 zusammenstellten, streng genommen nicht auf bestimmte Abstände von der Siedehitze zu beziehen, sondern auf Temperaturen, welche bestimmten Dampfelasticitäten, etwa von 0,70, 0,60, 0,50 . . . . Metern u. s. w., angehören.

In der letztern Weise — der, streng genommen, allein richtigen — liefse sich aber nur für sehr wenige Flüssigkeiten, deren Dampfelasticitäten bei verschiedenen Temperaturen bekannt sind, eine Rechnung führen. Defshalb werden auch wohl die specifischen Volume, womit wir uns die Elemente in flüssigen Verbindungen zu denken haben, sich noch lange nicht nach Temperaturen von einer gewissen Dampfelasticität der Verbindungen bestimmen lassen, sondern auf Temperaturen, die um eine gewisse Anzahl Grade von der Siedehitze der Verbindung abstehen, bezogen werden müssen. Diese Substitution gleichweit vom Siedepunkt abstehender Temperaturen an die Stelle wirklich correspondirender entspricht der Wahrheit nicht vollkommen, wie schon §. 7 hervorgehoben wurde; die Irrthümer, welche sie in sich schliefst, werden vielleicht in einzelnen Fällen durch andere Irrthümer in unserer Formel compensirt, wie z. B. durch eine irrige Annahme für das specifische Volum des Elements. So z. B. ist es möglich, dafs das Verhältnifs zwischen den specifischen Volumen von

Schwefel und Kohlenstoff (vergl. §. 30) richtiger wie 16 : 8 als 15 : 8 zu setzen ist, dafs aber der Fehler in der Rechnung, gleichweit vom Siedepunkt abstehende Temperaturen als correspondirende zu betrachten, die letztere Annahme doch als die den Beobachtungen im Allgemeinen am besten entsprechende erscheinen läfst. — Als eine weitere Folge dieses Fehlers in unserer Rechnung, der sich jetzt noch nicht vermeiden läfst, betrachte ich die gröfseren Differenzen, welche sich einigemal, jedoch nur selten, zwischen unserer Rechnung und den Beobachtungen finden.

§. 45. Hinsichtlich des Zusammenhangs, welcher zwischen der atomistischen Constitution und dem Siedepunkt existirt, mufs ich hier einiges bemerken, was eine von mir schon vor längerer Zeit hervorgehobene Regelmäfsigkeit angeht, namentlich da in der vorliegenden Abhandlung (§. 23 bei dem korksauren Methyloxyd z. B.), wo ein Siedepunkt nicht beobachtet war, er durch Rechnung bestimmt wurde.

Ich machte zuerst im 41. Band dieser Annalen, Seite 87 f., darauf aufmerksam, dafs viele analoge chemische Verbindungen gleiche Differenz der Siedepunkte zeigen. Ich stützte mich dabei auf die Betrachtung der analogen Aethyl- und Methylverbindungen und der ihnen entsprechenden Säurehydrate.

Diese Regelmäfsigkeit ist, als in keinem einzigen Falle erwiesen, bestritten worden (von Hrn. Professor Schröder »die Molekularvolume« u. s. w. Seite 152). Ich will hier einiges darüber mittheilen, was die Entgegnung, die ich in meinen »Bemerkungen zur Volum-Theorie« gegeben habe, vervollständigt Ich will hier nur empirische Beweise zusammenstellen, ohne auf die theoretische Betrachtung der Sache im Ganzen einzugehen.

§. 46. Wenn ich alle mir gegenwärtigen analogen Aethyl- und Methylverbindungen (auch die analogen Acetyl- und Formylverbindungen gehören hierher) von bekanntem Siedepunkt zusammenstelle, so ergeben sich die Differenzen folgendermafsen

(die Columne »Berechn. Siedep.« findet weiter unten ihre Erklärung):

Substanz.	Berechn. Siedep.	Beobachteter Siedepunkt.	Beobachtete Differ.
Aethyljodid	65	65 Gay-Lussac	25-15
Methyljodid	46	40-50 Dumas u. Péligot	
Aethylsulfid		73 Régnault	32
Methylsulfid		41 —	
Mercaptan	37	36 Liebig	15
Methylmercaptan	18	21 Gregory	
Alkohol	78	78 Gay-Lussac	18
Holzgeist	59	60 Kane	
Ameisens. Aethyloxyd	55	53,4 Liebig	17-15
Ameisens. Methyloxyd	36	36-38 Dumas u. Péligot	
Butters. Aethyloxyd	112	110 Pelouze	8
Butters. Methyloxyd	93	102 —	
Benzoës. Aethyloxyd	209	209 Dumas u. Boullay	11
Benzoës. Methyloxyd	190	198 Dumas u. Péligot	
Bernsteins. Aethyloxyd	201	214 d'Arcet	16
Bernsteins. Methyloxyd	182	198 Fehling	
Essigs. Aethyloxyd	74	74 Dumas u. Boullay	16
Essigs. Methyloxyd	55	58 Dumas u. Péligot	
Oxals. Aethyloxyd	182	183 Dumas u. Boullay	22
Oxals. Methyloxyd	163	161 Dumas u. Péligot	
Salpeters. Aethyloxyd	85	85 Millon	19
Salpeters. Methyloxyd	66	66 Dumas u. Péligot	
Aethylchlorür monochloruré		64 Régnault	33
Methylchlorür monochloruré		31 —	
Acetylsuperchlorid	76	75 Régnault	18-14
Formylsuperchlorid	57	57-61 Liebig	
Essigsäurehydrat	118	120 Liebig	21
Ameisensäurehydrat	99	98,5 —	
Essigs. Aethyloxyd	74	74 Dumas u. Boullay	20
Ameisens. Aethyloxyd	55	53,4 Liebig	
Essigs. Methyloxyd	55	58 Dumas u. Péligot	22-20
Ameisens. Methyloxyd	36	36-38 Dumas u. Péligot	

Soweit ich die Unsicherheit der Beobachtungen, aus Vergleichung der Angaben verschiedener Beobachter über den Siedepunkt derselben Substanz, zu beurtheilen vermag, sind diese

Data alle, aufser den von **Régnault** für Aethyl- und Methylsulfid und Aethyl- und Methylchlorür monochloruré gegebenen, mit der Annahme vereinbar, und bestätigen sie, dafs die Aethylverbindungen um eine constante Anzahl Grade höher sieden, als die entsprechenden Methylverbindungen. Diese constante Differenz scheint mir 18 bis 20° zu seyn, es ist indefs nicht möglich, sie aus den jetzt vorliegenden Beobachtungen auf 1 oder 2° genau zu bestimmen; ich habe früher die Zahl 18° als die constante Differenz ausdrückend angenommen, aber die Beobachtungen, welche ich seitdem noch mit berücksichtigt habe, machen 19° als constante Differenz der Siedepunkte der entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen wahrscheinlicher, und diese letztere Zahl ist hier angenommen. Wie nahe alle Beobachtungen diese Annahme bestätigen, zeigt sich, wenn man bestimmt, welches die Siedepunkte seyn müfsten, um dieser Annahme genau zu genügen; ich habe diese Bestimmungen, (welche mit Berücksichtignng der Resultate, die aus der Vergleichung noch anderer analoger Fälle erhalten sind) in der vorhergehenden Tabelle unter der Rubrik »berechneter Siedepunkt« beigefügt; sie entfernen sich stets nur sehr wenig von den Beobachtungen, und diese scheinen mir daher vollkommene Berechtigung zu geben, die Siedepunktsdifferenz zwischen den entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen für constant, = 19° etwa, zu halten. Auf die beiden genannten Paare von Verbindungen, für welche die Beobachtungen sich von dieser Regelmäfsigkeit zu weit entfernen, werde ich unten zurückkommen.

§. 47. Die eben angeführten Beispiele machen es höchst wahrscheinlich, dafs, wenn aus einer gewissen Verbindung durch Zutritt von $C_2\ H_4$ eine andere analoge wird, der Siedepunkt stets um 19° steigt. So wird durch Aufnahme von $C_2\ H_4$ in $C_2\ H_8\ O_2$ aus Holzgeist die analoge Verbindung Alkohol, durch Aufnahme von $C_2\ H_4$ in $C_2\ H_4\ O_4$ aus Ameisensäurehydrat das analoge Essigsäurehydrat u. s. w. Controlliren wir es noch an

anderen Fällen, ob der Siedepunkt regelmäfsig um 19° höher oder niedriger wird, wenn in einer Verbindung $C_2 H_4$ ein- oder austritt, und ein analoger Körper aus dieser Veränderung der Zusammensetzung hervorgeht.

Den Siedepunkt des oxalsauren Methyloxyds führten wir in der Columne »berechneter Siedepunkt« der vorigen Tabelle zu 163° an, mit der Beobachtung 161 übereinstimmend. Durch Aufnahme von $C_2 H_4$ bildet sich aus diesem Körper eine Reihe anderer analoger Substanzen *), deren Siedepunkt wir im Folgenden in der Art berechnen, dafs für jede Zunahme der Formel an $C_2 H_4$ der Siedepunkt um 19° steigt.

Substanz.	Formel.	Siedepunkt beobachtet.		Siedepunkt berechnet.
Oxals. Methyloxyd	$C_4 H_6 O_4$	Dumas und Péligot	161	163
Oxals. Aethyloxyd	$C_4 H_6 O_4 + 1 (C_2 H_4)$	Dumas und Boullay	184	$182 = 163 + 1 \cdot 19$
Bernsteins. Methyloxyd		Fehling	198	
Bernsteins. Aethyloxyd	$C_4 H_6 O_4 + 2 (C_2 H_4)$	d'Arcet	214	$201 = 163 + 2 \cdot 19$
Brenzweins. Aethyloxyd	$C_4 H_6 O_4 + 2\frac{1}{2} (C_2 H_4)$	Malaguti	218	$211 = 163 + 2\frac{1}{2} \cdot 19$
Korks. Methyloxyd	$C_4 H_6 O_4 + 3 (C_2 H_4)$		?	$220 = 163 + 3 \cdot 19$
Korks. Aethyloxyd	$C_4 H_6 O_4 + 4 (C_2 H_4)$	Laurent Boussingault	260 230	$239 = 163 + 4 \cdot 19$

*) Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs die folgende Anordnung der Formeln nur einen Anhaltspunkt zur Betrachtung analoger Substanzen, nicht aber eine Ansicht über ihre rationelle Constitution abgeben soll.

Besser untersucht sind folgende Verbindungen, die eine gleiche Zusammenstellung erlauben:

Substanz.	Formel.	Siedepunkt beobachtet.	Siedepunkt berechnet.
Alkohol	$C_4 H_{12} O_2$	Gay-Lussac 78	78
Holzgeist	$C_4 H_{12} O_2 - (C_2 H_4)$	Kane 60	59 = 78 — 19
Amyloxydhydrat	$C_4 H_{12} O_2 + 3 (C_2 H_4)$	Cahours 132	135 = 78 + 3 . 19
Ebenso folgende Säurehydrate:			
Ameisens. Hydrat	$C_2 H_4 O_4$	Liebig 99	99
Essigs. Hydrat	$C_2 H_4 O_4 + 1 (C_2 H_4)$	— 120	118 = 99 + 1 . 19
Das Säurehydrat	$C_2 H_4 O_4 + 2 (C_2 H_4)$	?	137 = 99 + 2 . 19
Butters. Hydrat	$C_2 H_4 O_4 + 3 (C_2 H_4)$	Pelouze 164	156 = 99 + 3 . 19
Valerians. Hydrat	$C_2 H_4 O_4 + 4 (C_2 H_4)$	Dumas 175	175 = 99 + 4 . 19
Ebenso folgende Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen:			
Ameisens. Methyloxyd	$C_4 H_8 O_4$	Dumas u. Péligot 36–38	36
Ameisens. Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 1 (C_2 H_4)$	Liebig 53	55 = 36 + 1 . 19
Essigs. Methyloxyd		Dumas und Péligot 58	
Essigs. Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 2 (C_2 H_4)$	Dumas und Boullay 74	74 = 36 + 2 . 19
Butters. Methyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 3 (C_2 H_4)$	Pelouze 102	93 = 36 + 3 . 19
Butters. Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 4 (C_2 H_4)$	— 110	112 = 36 + 4 . 19
Valerians. Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 5 (C_2 H_4)$	Otto 133	131 = 36 + 5 . 19
Essigs. Amyloxyd		Cahours 125	

Solche Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung in so vielen Fällen kann nicht auf Zufall beruhen; das Statthaben einer constanten Siedepunktsdifferenz, die etwa 19° beträgt, zwischen solchen analogen Verbindungen, deren Formeln um $C_2 H_4$ unterschieden sind, scheint mir nachgewiesen zu seyn.

Gehen wir zu der Betrachtung anderer analoger Verbindungen über.

§. 48. Die Vergleichung der Siedepunkte von Säurehydraten mit denen der entsprechenden Aethylverbindungen ergiebt folgendes:

Substanz.	Berechn. Siedep.	Beobachteter Siedepunkt.	Beobachtete Differ.
Essigs. Hydrat Essigs. Aethyloxyd	118 74	120 Liebig 74 Dumas u. Boullay	46
Ameisens. Hydrat Ameisens. Aethyloxyd	99 55	98,5 Liebig 53,4 —	45
Valerians. Hydrat Valerians. Aethyloxyd	175 131	175 Dumas 133 Otto	42
Butters. Hydrat Butters. Aethyloxyd	156 112	164 Pelouze 110 —	54
Benzoës. Hydrat Benzoës. Aethyloxyd	253 209	239 Mitscherlich 209 Dumas u. Boullay	30
Zimmts. Hydrat Zimmts. Aethyloxyd	299 255	293 Dumas u. Péligot 260 Marchand	33
Oxals. Hydrat Oxals. Aethyloxyd	226 182	216 Schlesinger 183 Dumas u. Boullay	33
Bernsteins. Hydrat Bernsteins. Aethyloxyd	245 201	235 d'Arcet 214 —	21

Die constante Differenz zwischen dem Siedepunkt eines Säurehydrats und der entsprechenden Aethylverbindung scheint etwa 44° zu sein; diese Annahme ist bei den Bestimmungen in der Columne »berechneter Siedepunkt« berücksichtigt, und die letztern entfernen sich nur sehr wenig von den Beobachtungen. Erhebliche Differenzen zeigen sich nur bei Siedepunkten, die so

hoch liegen, dafs die Sicherheit einer Beobachtung darüber sehr zweifelhaft ist.

§. 49. Die Vergleichung der Siedepunkte von Säurehydraten und den entsprechenden Methylverbindungen ergiebt folgendes:

Substanz.	Berechn. Siedep.	Beobachteter Siedepunkt.	Beobachtete Differ.
Essigs. Hydrat	118	120 Liebig	62
Essigs. Methyloxyd	55	58 Dumas u. Péligot	
Ameisens. Hydrat	99	98,5 Liebig	62-60
Ameisens. Methyloxyd	36	36-38 Dumas u. Péligot	
Butters. Hydrat	156	164 Pelouze	62
Butters. Methyloxyd	93	102 —	
Oxals. Hydrat	226	216 Schlesinger	55
Oxals. Methyloxyd	163	161 Dumas u. Péligot	
Bernsteins. Hydrat	245	235 d'Arcet	37
Bernsteins. Methyloxyd	182	198 Fehling	
Schwefels. Hydrat	251?	288 Davy	100
Schwefels. Methyloxyd	188	188 Dumas u. Péligot	

Aus den Siedepunkts-Differenzen der entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen zu 19° und der entsprechenden Säurehydrate und Aetherarten zu 44° ergiebt sich die Siedepunkts-Differenz für die entsprechenden Säurehydrate und Methylverbindungen zu 63°. Die zuverläfsigsten direkten Beobachtungen geben 62 in grofser Uebereinstimmung, die erstere Zahl bestätigend. — Auf die Abweichung, welche sich bei den Schwefelsäure-Verbindungen zeigt, werde ich §. 53 zurückkommen.

§. 50. Die Amylverbindungen von bekanntem Siedepunkt geben mit den entsprechenden Aethylverbindungen verglichen:

Substanz.	Berechn. Siedep.	Beobachteter Siedepunkt.	Beobachtete Differ.
Amyloxydhydrat Aethyloxydhydrat	135 78	132 Cahours 78 Gay-Lussac	54
Amyljodür Aethyljodür	122 65	120 Cahours 65 Gay-Lussac	55
Essigs. Amyloxyd Essigs. Aethyloxyd	131 74	125 Cahours 74 Dumas u. Boullay	51
Valerians. Hydrat Essigs. Hydrat	175 118	175 Dumas 120 Liebig	55
Valerians. Aethyloxyd Essigs. Aethyloxyd	131 74	133 Otto 74 Dumas u. Boullay	59
Amylmercaptan Aethylmercaptan	94 37	117 Krutzsch 36 Liebig	81

Für die entsprechenden Amyl- und Aethylverbindungen stellt sich hier die Zahl 57° als die constante Siedepunktsdifferenz heraus. Diese Zahl ergiebt sich auch noch in anderer Weise. Da alle Amylverbindungen in ihrer Formel $C_6 H_{12} = 3 (C_2 H_4)$ mehr enthalten, als die entsprechenden Aethylverbindungen, so mufs der Siedepunkt der erstern um 3 . 19 = 57° höher liegen als der der letztern *). Die einzige Beobachtung, welche sich unter den hier zusammengestellten von der Berechnung nach dieser Annahme bedeutend entfernt, ist die von Krutzsch für Amylmercaptan; aus seinen Mittheilungen über diesen Gegenstand (Journal für practische Chemie, Bd. 31, Seite 1 ff.) scheint indefs hervor zu gehen, dafs diese Bestimmung nicht an der reinen Verbindung gewonnen wurde, sondern an einem Präpa-

*) Nachdem ich (diese Annalen Bd. 41, Seite 87) gezeigt hatte, dafs alle Aethylverbindungen, welche in ihrer Formel $C_2 H_4$ mehr enthalten als die entsprechenden Methylverbindungen, um 18° etwa höher sieden als die letztern, machte schon Schiel (diese Annalen, Bd. 43, Seite 107) darauf aufmerksam, dafs das Amyloxydhydrat, welches in seiner Formel 3 $(C_2 H_4)$ mehr enthält als das Aethyloxydhydrat, um 3 . 18° höher siede als dieses.

rat, für welches die Analyse fast ein halb Procent Wasserstoff im Vergleich mit der Berechnung zu wenig gab, und somit scheint diese Angabe nicht geeignet, die Constanz der Siedepunktsdifferenz zwischen den entsprechenden Amyl- und Methylverbindungen zu widerlegen. Unvereinbar mit der Annahme diese constante Differenz sey ungefähr 57°, ist aber die Angabe von Cahours für den Siedepunkt des Amylchlorids zu 102°, da die des Aethylchlorids 11° ist. Wenn das erstere im Dampfzustand eine andere Condensation zeigt, als das letztere, so ist diese Abweichung erklärlich; es ist mir keine Bestimmung der Dampfdichtigkeit des Amylchlorids bekannt.

§. 51. Alle Alkoholarten erleiden durch die Einwirkung von Alkalihydraten in der Hitze oder von Platinschwarz in der Wärme eine gleiche Veränderung; H_4 tritt aus und O_2 tritt dafür ein; sie werden zu Säurehydraten. Bei allen tritt hierdurch eine gleiche Erhöhung des Siedepunkts (um 40°) ein.

Substanz.	Berechn. Siedep.	Beobachteter Siedepunkt.	Beobachtete Differ.
Aus Alkohol wird Essigs. Hydrat	78 118	78 Gay-Lussac 120 Liebig	42
Aus Holzgeist wird Ameisens. Hydrat	59 99	60 Kane 98,5 Liebig	38,5
Aus Fuselöl wird Valerians. Hydrat	135 175	132 Cahours 175 Dumas	43

§. 52. Ich glaube nicht, dafs man nach Einsicht des Vorhergehenden die Existenz einer Regelmäfsigkeit hinsichtlich der Siedepunkte analoger Substanzen in Zweifel ziehen kann; es scheint mir gewifs, dafs für gleiche Differenz in der Zusammensetzung analoger Verbindungen die Siedepunktsdifferenz eine constante Zahl ist. Aber unendlich viel bleibt noch zu thun übrig, um diese Regelmäfsigkeit in ihrer ganzen Ausdehnung zu erkennen. Nicht mehr ist bis jetzt geschehen, als ihr Daseyn angezeigt;

neue Beweise dafür habe ich hier zusammengestellt, um die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf hinzuwenden, von welcher Wichtigkeit genaue Siedepunktsbestimmungen für die theoretische Chemie sind. Ich mufs einiges noch hinzufügen, was die Wahrscheinlichkeit der hier aufgestellten Regelmäfsigkeit nicht bestätigt, Folgerungen aus dieser Regelmäfsigkeit noch besprechen, mit welchen einige Beobachtungen nicht im Einklang stehen.

Nur für wenige Reihen analoger Verbindungen, deren Glieder immer um dieselbe Differenz der Zusammensetzung unterschieden sind, liegen hinreichend viele Beobachtungen vor, um die Siedepunktsdifferenz mit einiger Sicherheit ermitteln zu lassen. Für diese Reihen habe ich alle Beobachtungen, die mir gegenwärtig sind, zusammengestellt. Wenige nur weichen von den berechneten so bedeutend ab, dafs aufser dem schon oben bemerkten hier noch eine weitere Besprechung der Abweichungen nöthig ist. Die Beobachtungen an Aethyl- und Methylsulfür, an Aethyl- und Methylchlorür monochloruré, welche ich §. 46 angeführt habe, müfsten sich etwa um 7° von der Wahrheit entfernen, wenn die letztere durch die Annahme einer constanten Siedepunktsdifferenz zwischen den entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen ausgedrückt ist. Diese Nichtübereinstimmung kann bei den letzteren beiden Substanzen wenig wundern, welche Substitutionsproducte sind, wo eine geringe Verunreinigung mit einer der nächststehenden Verbindungen sogleich einen grofsen Irrthum in der Siedepunktsbestimmung hervorbringen mufs. Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Siedepunkten des Buttersäurehydrats und des buttersauren Methyloxyds scheinen mir Versuchsfehlern zugeschrieben werden zu können. Gröfsere Versuchsfehler können namentlich bei der Bestimmung höherer Temperaturen leicht statthaben, wie eine Vergleichung verschiedener Angaben über den Siedepunkt schwer flüchtiger Substanzen zur Genüge zeigt.

Man hat den Siedepunktsbestimmungen bis jetzt nur wenig

Aufmerksamkeit geschenkt; für viele Substanzen ist allerdings diese Eigenschaft beobachtet worden, allein man beachtete nicht, wenn die Angaben verschiedener Beobachter unter sich nicht übereinstimmen. Ich glaube, dafs in vielen Fällen der Siedepunkt als ein sehr sicheres Kennzeichen der Reinheit einer Substanz dienen kann, empfindlicher als irgend ein anderes; denn die Differenzen der Siedepunktsangaben sind oft so bedeutend, dafs sie nur durch einen verschiedenen Grad der Reinheit der untersuchten Substanzen hervorgebracht werden konnten. So z. B. beobachtete Marchand für direkt dargestellten Zimmtsäureäther den Siedepunkt 260°, Plantamour für den auf indirectem Wege aus Perubalsam erhaltenen, der in der Analyse sehr nahe die von der Theorie geforderte Zusammensetzung auswies, 205°, welche Differenz nur Verunreinigungen des letztern Präparats, so unbedeutend sie gewesen seyn mögen, zugeschrieben werden kann. Solcher Beispiele liefsen sich noch viele aufzählen.

§. 53. Es kann hier die Besprechung der Frage nicht umgangen werden, ob isomere Substanzen, von gleicher Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit, denselben Siedepunkt haben müssen, oder ob sie verschiedene Siedepunkte haben können.

Die Behandlung dieser Frage ist von der gröfsten Wichtigkeit für die Untersuchung, in wiefern der Siedepunkt einer Verbindung von der atomistischen Constitution derselben abhängig sey.

Das ist aufser Zweifel, dafs isomere Verbindungen von verschiedener Dampfdichtigkeit (von verschiedener Condensation im Dampfzustand) verschiedene Siedepunkte haben. Dies zeigt uns aber auch, dafs wir bei der Vergleichung der Siedepunkte analoger Substanzen die Condensation im Dampfzustand berücksichtigen müssen. Vergleichbar in dieser Beziehung sind alsdann analoge Verbindungen, entweder wenn für je zwei Substanzen die Condensation gleich ist (je zwei §. 46 zusammen-

gestellte Aethyl- und Methylverbindungen haben gleiche Condensation im Gaszustand), oder wenn für Eine Art von Verbindungen stets Eine, für eine andere damit zu vergleichende Art stets Eine andere Condensation statt hat (dafs man z. B. mit Säurehydraten, von denen jedes im Dampfzustand eine Condensation auf 3 Volume zeigt, entsprechende Aetherarten vergleicht, von denen jede im Dampfzustand auf 4 Volume condensirt ist).

Ich habe in den §§. 46 bis 51 ganz empirisch die Siedepunkte analoger Körper zusammengestellt. Einige Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung mögen defshalb davon herrühren, dafs Körper verglichen wurden, welche nach dem Vorhergehenden eigentlich nicht vergleichbar sind, wie z. B. Essigäther und Benzoëäther, von welchen beiden 1 Atomgewicht im Dampfzustand 4 Volume erfüllt, mit Essigsäure- und Benzoësäurehydrat, von denen 1 Atomgewicht des erstern im Dampfzustand 3, 1 Atomgewicht des letztern hingegen 4 Volume erfüllt. Der Siedepunkt des Benzoësäurehydrats liegt so hoch, und die Beobachtung desselben ist defshalb so unsicher, dafs sich daraus nichts entscheiden läfst. Eine ähnliche Bewandtnifs mag es mit der Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Siedepunkt des Schwefelsäurehydrats, §. 49, und in einigen ähnlichen Fällen haben. Gehen wir jedoch zu der Betrachtung niedriger siedender Substanzen über, wo die Beobachtungen zuverläfsiger sind und wo sich interessante Resultate ergeben.

§. 54. Vom theoretischen Standpunkt aus scheint es bei unsrer jetzigen Einsicht in die Sache unwahrscheinlich, dafs zwei isomere Substanzen von gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedepunkte haben sollen. Auch weifst die Beobachtung für mehrere solcher Körper gleichen Siedepunkt nach. Essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyl-

oxyd sieden bei derselben Temperatur; essigsaures Amyloxyd und valeriansaures Aethyloxyd defsgleichen.

Ebenso zeigt die Erfahrung in vielen Fällen, dafs Verschiedenheit des Siedepunkts bei isomeren Substanzen verbunden ist mit Verschiedenheit des specifischen Gewichts im Dampfzustand. So haben Aldehyd und Essigäther verschiedenem Siedepunkt, aber auch, bei übrigens gleicher procentischer Zusammensetzung, verschiedene Dampfdichtigkeit. Solche Beispiele sind zahlreich, mehrere werden hier noch erwähnt werden.

Allein einige Beobachtungen sagen aus, dafs Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedepunkte haben können. Wir lernen diese Aussagen am besten im Zusammenhang mit folgender Betrachtung kennen.

§. 55. Im §. 47 stellten wir vier Reihen analoger Substanzen zusammen, deren einzelne Glieder in ihrer Zusammensetzung wie in ihrem Siedepunkt constante Differenzen zeigen. Nach dem Vorhergehenden ist für jede dieser Reihen zu erwarten, dafs alle ihre Glieder gleiche Condensation im Dampfzustand haben.

Von diesen Reihen zeigen in der That die Glieder der letzten (ameisensaures Methyloxyd bis essigsaures Amyloxyd) gleiche Condensation im Dampfzustand; ebenso die zweite (Alkohol bis Amyloxydhydrat). Die erste (oxalsaures Methyloxyd bis korksaures Aethyloxyd) bestätigt diese Erwartung gleichfalls in einer ausgezeichneten Weise. In ihr treffen wir als seiner Dampfdichtigkeit nach bekannt zuerst das oxalsaure Aethyloxyd; es zeigt diefs eine Abweichung von den meisten andern Aetherarten; während 1 Atomgewicht von diesen fast immer im Dampfzustand 4 Volume erfüllt, nimmt 1 Atomgewicht Oxalsäureäther im Dampfzustand nur 2 Volume ein. Dieselbe Eigenthümlichkeit haben wir zu erwarten bei den mit ihm in Eine Reihe zusammengestellten analogen Körpern, die man sich als aus ihm durch Zu- oder Austreten von $C_2 H_4$ entstehend denken kann. Die

einzigen unter den dort mit ihm zusammengestellten Aetherarten, die meines Wissens auf ihre Dampfdichtigkeit untersucht wurden, sind der Bernsteinsäureäther und das bernsteinsaure Methyloxyd, und für sie ist wirklich dieselbe Eigenthümlichkeit gefunden worden, auch von ihnen erfüllt 1 Atomgewicht als Dampf 2 Volume.

§. 56. Anders aber ist es bei der dritten der §. 47 mitgetheilten Reihen, den Säurehydraten. Für die hier zusammengestellten Substanzen zeigte sich auf das deutlichste die Regelmäfsigkeit in den Siedepunkten, dafs für jedes C_2 H_4, welches zu der Zusammensetzung des Ameisensäurehydrats hinzutritt, der Siedepunkt um eine constante Gröfse, 19° etwa, steigt. Allein diesen Säurehydraten kommt nach den Beobachtungen, wie sie jetzt vorliegen, n i c h t gleiche Condensation im Gaszustand zu; nach der Beobachtung von Bineau soll 1 Atomgewicht Ameisensäurehydrat als Dampf 4 Volume erfüllen, nach der Beobachtung von Dumas erfüllt 1 Atomgewicht Essigsäurehydrat als Dampf 3 Volume, nach der von Dumas und Stafs 1 Atomgewicht Valeriansäurehydrat 4 Volume.

Nach der eben entwickelten Betrachtungsweise aber sollten Valeriansäurehydrat und Ameisensäurehydrat im Dampfzustand nicht auf 4 Volume condensirt seyn. Das Valeriansäurehydrat ist isomer mit dem buttersauren Methyloxyd; für das letztere ist die Condensation auf 4 Volume — nach der directen Beobachtung und nach der Analogie mit den andern Substanzen, mit welchen es oben als Eine Reihe bildend zusammengestellt wurde — unzweifelhaft. Der Siedepunkt des Valeriansäurehydrats ist von der des buttersauren Methyloxyds verschieden; ihre Dampfdichtigkeit müfste also verschieden seyn; die Condensation des ersteren im Dampfzustand müfste eine andere seyn, als auf 4 Volume.

Das Valeriansäurehydrat steht zu dem buttersauren Methyloxyd in demselben Verhältnifs, wie das Essigsäurehydrat zu dem ameisensauren Methyloxyd. Auch die beiden letztern sind iso-

mer und haben verschiedene Siedepunkte, allein das letztere erklärt sich hier vollkommen. Das ameisensaure Methyloxyd ist im Dampfzustand auf 4 Volume condensirt, das Essigsäurehydrat auf 3. Demgemäfs siedet das erstere um 82° niedriger als das letztere.

Das essigsaure Aethyloxyd ist mit dem Buttersäurehydrat isomer, und siedet gleichfalls um 82° niedriger als das letztere. Es wird hiernach wahrscheinlich, dafs 1 Atomgewicht Buttersäurehydrat im Dampfzustand 3 Volume erfüllt, wie das Essigsäurehydrat. (Eine directe Bestimmung der Dampfdichtigkeit des Buttersäurehydrats ist mir nicht bekannt.)

Das buttersaure Methyloxyd ist mit dem Valeriansäurehydrat isomer, und siedet gleichfalls um 82° niedriger als das letztere. Doch soll das letztere nach Dumas und Stafs' Beobachtung die gleiche Condensation im Dampfzustand haben, wie das erstere, beide sollen auf 4 Volume condensirt seyn.

Dieser Widerspruch zwischen der Annahme, dafs isomere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit gleiche Siedepunkte haben sollen, und der Erfahrung ist sehr bedeutend. Ich gestehe, dafs ich jetzt die Differenz des Siedepunkts der beiden letztern Verbindungen nicht wohl begreifen kann, ohne anzunehmen, dafs die §. 47 genannten Säurehydrate im Dampfzustand auf 3 Volume condensirt sind, ohne die Dampfdichtigkeit des Ameisensäurehydrats zu 2,18, des Essigsäurehydrats zu 2,77, des Buttersäurehydrats zu 4,08 und des Valeriansäurehydrats zu 4,74 anzunehmen.

Für die Dampfdichtigkeit der Ameisensäure hat Bineau 1,5 gefunden, allein die von ihm untersuchte Substanz war möglicherweise wasserhaltig, und er selbst scheint seine Beobachtung nicht für entscheidend zu halten. Für das Valeriansäurehydrat aber haben Dumas und Stafs in zwei übereinstimmenden Versuchen die Dampfdichtigkeit 3,68 und 3,66 gefunden, und zwar stellten sie diese Beobachtungen grade defswegen an, um zu

sehen, ob die Valeriansäure im Dampfzustand auf so viele Volume condensirt sey, als die Essigsäure. Nach ihren Versuchen ist diefs nicht der Fall.

§. 57. Die Bedeutsamkeit dieses Widerspruchs erkenne ich vollkommen an, allein ich weifs ihn jetzt nicht zu lösen, ich weifs mir jetzt keinen Begriff davon zu machen, wie zwei Körper von gleicher Zusammensetzung, gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedepunkte haben können, obschon ich diefs auch nicht geradezu für unmöglich erklären kann, namentlich da noch einige andere Angaben es zu bestätigen scheinen, auf deren Besprechung ich indefs, ohne diesen Aufsatz noch bedeutend mehr auszudehnen, nicht eingehen kann.

Doch scheint mir dieser Widerspruch das Interesse nicht zu vermindern, welches den hier dargelegten Regelmäfsigkeiten hinsichtlich des Siedepunkts analoger Verbindungen zukommt. Die empirisch gefundene Regelmäfsigkeit verdient Aufmerksamkeit, wenn auch die theoretische Ansicht, die man sich jetzt darüber macht, in einzelnen Punkten unhaltbar gefunden werden sollte. Es wäre diefs sonst zum ersten Mal, dafs eine theoretische Ansicht aufgestellt würde, mit welcher sogleich jede Beobachtung in vollkommnem Einklang stände. Bei fortgesetztem Forschen wird sich die theoretische Ansicht den Beobachtungen, welche sich bewähren, besser anschliefsen, indem sie selbst sich berichtigt, indem die Beobachtungen berichtigt werden. — Die Siedepunktsangaben werden aber nicht zuverlässiger werden, so lange man nicht die Resultate eines Versuchs mit einer theoretischen Bestimmung vergleicht; ohne eine solche Vergleichung, ohne einen solchen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ist eine Beobachtung so viel werth, wie die andere, und nur der Name des Beobachters giebt eine Bürgschaft, die oft dadurch aufgehoben wird, dafs die besten Autoritäten sich widersprechen. Eine gröfsere Genauigkeit in den Beobachtungen kann nur dadurch hervorgebracht werden,

dafs man berücksichtigt, ob die empirisch gefundenen Resultate mit den theoretisch zu ermittelnden übereinstimmen. Was ich hier mitgetheilt habe, scheint mir einen, wenn auch noch sehr beschränkten, Anhaltspunkt hierfür zu geben; es scheint mir in dieser Beziehung Aufmerksamkeit zu verdienen, ganz abgesehen davon, in wiefern dadurch für die Classification der Verbindungen, für die Bestimmung, mit welchen Substanzen ein Körper in Eine Klasse analoger Verbindungen zu setzen sey, neue Hülfsmittel geboten werden.

§. 58. Die Differenzen der Beobachtungen unter sich sind manchmal bedeutend; in Bezug hierauf mufs ich noch folgendes hinzufügen, als Antwort auf Bemerkungen, die mir von einigen Seiten gemacht worden sind. Diese gehen dahin, meine Betrachtungsweise zeige insofern einige Unsicherheit, als sie unter den vorhandenen Angaben mit Einer stimme, die am besten passende sich gewisssermafsen auswähle. Ich habe stets nur solche Beobachtungen beigebracht, die mir — unter Berücksichtigung aller Umstände, unter welchen, und der Autorität, von welcher sie angestellt sind — Zutrauen zu verdienen scheinen; nach blofser Willkür ist keine Angabe hingesetzt. Dafs, wenn mehrere differirende Angaben vorliegen, meine Rechnung Einer am nächsten kommt, ist unvermeidlich. Wenn meine Berechnung für den Siedepunkt des Holzgeistes, 59°, mit Kane's Beobachtung 60° fast vollkommen genau stimmt, so mufs sie mit der von Dumas und Péligot 66° weniger genau stimmen; wenn die Berechnung für den Siedepunkt des Korksäureäthers 239° giebt, und so mit Boussingault's Beobachtung 230° nahe genau stimmt, so kann sie mit Laurent's Beobachtung 260° nicht eben so genau stimmen. Ich glaube, eine Betrachtungsweise, die derartige Resultate giebt, ist besser, als eine solche, die sich mit jeder Beobachtung, man mag nehmen welche man will, in Uebereinstimmung setzen kann.

Ueber die Zersetzungsproducte der phosphorsauren Magnesia;

von *L. Schaffner*.

Bekanntlich wurde schon von Riffault (Annal. de chimie et de physique) angegeben, dafs die zweibasisch phosphorsaure Magnesia beim Kochen mit Wasser eine Zersetzung erleide und in ein basisches und ein saures Salz zerfalle. Um die Producte dieser Zersetzung näher kennen zu lernen, unternahm ich die Untersuchung dieses Salzes und theile die Resultate hier mit.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde erhalten, indem verdünnte Lösungen von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia kalt gemischt wurden.

Will man das Salz krystallisirt erhalten, so ist es durchaus nöthig, dafs diese Bedingungen eingehalten werden. Wird die Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe überlassen, so krystallisirt es in seidenglänzenden Nadeln heraus, welche völlig geschmacklos, und in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind. Das Salz wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur und über Schwefelsäure getrocknet.

0,603 verloren bei 100° — 0,176 oder 29,18 pC. Wasser
0,520 „ „ „ — 0,150 „ 28,82 „ „

Einer Temperatur von 180 — 190° ausgesetzt, ging abermals eine Portion Wasser weg, und zwar betrug der Verlust in 2 Analysen 21,50 — 22,00 pC.

Bei dem Glühen verlor die Substanz noch 3,5 pC. Die Phosphorsäure wurde zuerst an Blei gebunden, das phosphorsaure Bleioxyd alsdann durch concentrirte Schwefelsäure und Al-

kohol zersetzt und die Phosphorsäure durch den Verlust bestimmt.

Die Magnesia wurde als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak gefällt. Auf diese Weise analysirt, wurde die folgende Zusammensetzung ermittelt:

$$PO_5, 2\,MgO, HO + 6\text{ aq.} + 8\text{ aq.}$$

	berechnet	gefunden
PO_5	— 28,98	— 29,32
2 MgO	— 16,23	— 16,68
HO	— 3,65	— 3,50
6 H	— 21,90	— 21,75
8 H	— 29,20	— 29,00

Dieses Salz wurde nun fein zerrieben und mit Wasser gekocht. Die darüber stehende Flüssigkeit röthete Lackmus stark und zu gleicher Zeit setzte sich ein schweres Pulver zu Boden. Dieses Auskochen wurde mit öfters erneuerten Mengen Wassers so lange fortgesetzt, bis keine Röthung des Lackmus mehr erfolgte. Es mufs dieses Auskochen sehr lange Zeit fortgesetzt werden, denn selbst nach anhaltendem, mehrtägigem Kochen wurde Lackmus noch schwach geröthet. Das erhaltene Pulver wurde nun vollkommen ausgewaschen und getrocknet. Es ist ein schweres, völlig geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, worin es sich etwas schwierig löst, und wodurch es sich von dem ursprünglichen Salz unterscheidet. Wird dieses Salz bis zum Glühen erhitzt, so glimmt es fort.

Bei 100° getrocknet, verlor die Substanz sehr wenig Wasser, bei weitem kein Aequivalent, defswegen dieses nicht in Rechnung gebracht wurde.

Bei 180° verlor sie in zwei Analysen als Mittel 23 pC. Wasser. Wurde die Substanz nun geglüht, so gingen abermals 9,10 pC. Wasser weg.

Die Phosphorsäure wurde wieder bestimmt, indem ich das Salz in verdünnter Salpetersäure löste und nun basisch essigsaures Bleioxyd bis zur gelinden alkalischen Reaction zusetzte. Das erhaltene phosphorsaure Bleioxyd plus basisch salpetersaurem Bleioxyd wurde geglüht, wodurch letzteres in Bleioxyd verwandelt wurde und gewogen. Dieses erhaltene phosphorsaure Bleioxyd plus Bleioxyd wurde in Salpetersäure aufgelöst, mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol versetzt, das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd ausgewaschen und geglüht. Dieses schwefelsaure Bleioxyd wurde nun als Bleioxyd berechnet und dann von dem erhaltenen, geglühten phosphorsauren Bleioxyd plus Bleioxyd abgezogen. Der Verlust gab die Phosphorsäure an. Die Magnesia wurde einmal durch den Verlust und das zweitemal als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak bestimmt.

Die procentische Zusammensetzung war folgende:

31,88	MgO
37,00	PO_5
32,00	HO
100,88.	

Es läfst sich hieraus die Formel entwickeln:

$$PO_5, 3\ MgO, 2\ HO + 5\ aq.$$

	berechnet		gefunden
MgO	31,43	—	31,88
PO_5	36,51	—	37,00
HO	22,90	—	23,00
HO	9,16	—	9,10.

Die durch das Kochen des ursprünglichen Salzes erhaltene Flüssigkeit wurde nun stark eingedampft; allein selbst nach längerem Stehen schieden sich keine Krystalle aus. Die Flüssigkeit wurde alsdann in luftleerem Raum über Schwefelsäure abgedampft und man erhielt auf diese Weise eine zähe, stark sauer schmeckende Masse. Wurde diese Masse jedoch mit starkem Weingeist behan-

delt, so schied sich ein unlösliches Pulver aus, und in der Flüssigkeit hatte man freie Phosphorsäure. Das Salz zerlegt sich also in eine basische Verbindung und freie Phosphorsäure, welche etwas von dem unzersetzten Salz auflöst.

Ich versuchte nun, ob es vielleicht möglich wäre, auf eine andere Weise das saure Salz darzustellen und sättigte zu diesem Zwecke kohlensaure Magnesia mit Phosphorsäure. Mischt man die noch etwas freie Phosphorsäure enthaltende Lösung mit viel absolutem Alkohol, so scheidet sich ein weifses Pulver ab, welches 2 MgO auf $PO_5 + HO$ enthält, also dasselbe, welches auch auf die oben erwähnte Weise erhalten wird. Nimmt man jedoch nur wenig absoluten Alkohol, so scheidet sich dasselbe Salz in ölartigen Tropfen aus, die im Anfang sehr sauer schmecken, beim Trocknen jedoch in das nämliche Pulver zerfallen. Neutralisirt man vollständig, so scheidet sich die phosphorsaure Magnesia sogleich aus, und in der obenstehenden Flüssigkeit sind nur noch Spuren von Phosphorsäure an Magnesia gebunden enthalten. Dieses Salz erleidet beim Kochen dieselbe Veränderung.

Phosphorsaures Zinkoxyd scheint keine Umwandlung durch das Kochen zu erleiden. Ich fand seine Zusammensetzung durch diese Formel ausgedrückt:

$$PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2\,ZnO \\ HO \end{matrix} \right. + 3\ aq.$$

welche Formel 1 Aeq. Wasser mehr enthält, als Graham in seinem Lehrbuche angiebt.

Analyse einiger Marksubstanzen;
von *L. Schaffner.*

Die zur Untersuchung verwendeten Substanzen waren im Anfang des Augusts gesammelt worden. Nachdem sie von den

holzigen Theilen befreit, wurden sie fein zerschnitten, und dann zuerst mit Wasser vollkommen erschöpft, hierauf wiederholt zuerst mit Alkohol und dann mit Aether behandelt, bis einige Tropfen auf einem Platinblech abgedampft, nicht den geringsten Rückstand mehr hinterliefsen. Auf diese Weise behandelt, zeigten alle Marksubstanzen noch, die einen mehr die anderen weniger, einen deutlichen Gehalt an Stickstoff, wenn sie mit Natronkalk zusammen erhitzt wurden. Behandelt man jedoch die Substanzen mit schwacher Kalilauge und wascht gut aus, so gelingt es nicht, auch bei Anwendung von gröfseren Quantitäten, nach der Methode von Will und Varrentrapp, einen Gehalt an Stickstoff wahrzunehmen. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs der Stickstoffgehalt bei diesen Substanzen, welchen einige Chemiker beobachteten, von anhängendem Pflanzenalbumin herrührt und dafs derselbe keinen wesentlichen Bestandtheil ausmacht. Zur Analyse diente das Mark von Hollunder, der Klettenwurzel (Lappa major) und der Sonnenblume.

Die auf diese Weise zubereiteten Substanzen waren weifs oder nur schwach gelblich und sehr zähe, wefswegen sie, um die Verbrennung möglichst vollständig zu machen, durch Kupferoxyd mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali verbrannt wurden.

Die bei 100° in einem Wasserbade getrocknete Substanzen gaben folgende Resultate:

Hollundermark.

	I.		II.		Mittel
C	43,68	—	44,02	—	43,85
H	6,47	—	6,33	—	6,40
O	49,85	—	49,66	—	49,75.

Es läfst sich daraus die Formel entwickeln:

$$C_{29}\ H_{25}\ O_{25},$$

	berechnet
C	43,87
H	16,26
O	49,97

Klettenwurzel.

	I.		II.		Mittel
C	45,60	—	45,30	—	45,45
H	6,08	—	6,18	—	6,13
O	48,32	—	48,52	—	48,42.

Die Formel C_{19} H_{18} O_{15} erfordert:

C 46,06
H 5,98
O 48,96.

Sonnenblume.

C	44,90	—	44,59
H	6,60	—	6,65
O	48,50	—	48,86.

Als die Substanzen jedoch bei einer höheren Temperatur getrocknet wurden, verloren sie noch Wasser. Bei 150° getrocknet, gab Hollundermark und Bardana folgende Zahlen:

	Hollundm.		Bardana
C	47,80	—	48,10
H	6,00	—	5,95
O	46,20	—	45,95.

Nun wurden die Substanzen bis auf 210° C erhitzt. Bei dieser Temperatur bräunten sie sich, hatten einen grofsen Theil ihrer Zähigkeit verloren und liefsen sich jetzt mit chromsaurem Bleioxyd gut mischen. Das Resultat der Analyse entsprach als Mittel von zwei Verbrennungen der Formel C_{11} H_7 O_7.

	Holl.		Bard.		berechnet
C	51,09	—	51,39	—	51,44
H	5,59	—	5,40	—	5,39
O	43,32	—	43,31	—	43,17.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dafs die Zusammenmensetzung stets Kohlenstoff und Wasser ist, und dafs die Mark-

substanzen zu der Gruppe gehören, wozu Stärkmehl und Holzfaser gezählt werden. Ihr Verhalten gegen concentrirte Kalilauge und Salpetersäure ist, so weit ich es studirt habe, der Holzfaser ganz analog.

Ob das Fungin und Pollenin eine ähnliche Zusammensetzung haben, hoffe ich in einer andern Untersuchung aufzuklären.

Ueber den Knochenknorpel fossiler und anderer sehr alter Knochen.

von *E. von Bibra.*

Bei einer demnächst in einer eigenen Schrift erscheinenden, gröfseren Arbeit über die Knochen der Wirbelthiere, habe ich auch einige Versuche über den Knochenknorpel angestellt und hierbei eine auffallende Erscheinung an jenem der fossilen und einiger andern Knochen von hohem Alter gemacht.

Ich habe den Knochenknorpel einer ziemlichen Anzahl von Knochen verschiedener Thiere, so wie des Menschen, auf *die* Weise von den unorganischen Bestandtheilen befreit, dafs ich die meist schon vorher mit Aether von Fett befreiten Knochen so lange in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure und 14 Th. Wasser) brachte, bis in der öfters erneuten Säure keine Spur von Kalkerdesalzen mehr zu finden war. Hierauf wurde wieder so lange mit Wasser gewaschen, bis salpetersaures Silber die vollkommene Abwesenheit aller Salzsäure anzeigte, und alsdann der Knorpel getrocknet. Bei diesem Verfahren wird stets ein gewisser Antheil des Knochenknorpels von der Säure aufgenommen, während die Gefäfse des Knochens zurückbleiben. Beides ist aber für die gegenwärtigen Versuche ohne Belang.

Der so erhaltene Knorpel stellt, so lange er noch feucht ist, eine weiche, durchscheinende Masse dar, schrumpft aber nach dem Trocknen zusammen, wird hart, unbiegsam und weniger durchscheinend.

Er hinterläfst, wenn er gehörig mit Säure und Wasser behandelt wird, keine Spur von Asche. Wird er aber mit kohlensaurem Kali oder Kalk verbrannt, so ergiebt sich ein Schwefelgehalt desselben.

Ich habe den Knochenknorpel der Elementaranalyse unterworfen und seine Zusammensetzung jener des Glutins entsprechend gefunden, wie es auch Scherer für das leimgebende Gewebe gefunden hat.

Kocht man denselben in Wasser, so erhält man, wenn nach etwa 15 — 20 Minuten eine Probe genommen wird, schon Fällungen mit Gerbsäure, schwefelsaurem Platinoxyd und anderen Reagentien, welche die Anwesenheit von Leim anzeigen. Aber zur vollständigen Lösung des Knorpels, so dafs nur wenige Flocken oder Gefäfse zurückbleiben, bedarf es eines anhaltenden 20 — 24stündigen Kochens, wohl auch noch länger. Ein sehr verschiedenes Verhalten zeigte aber der Knochenknorpel einiger fossilen Knochen.

Durch die Güte des Herrn Bergrathes Zipser in Neusohl, erhielt ich verschiedene fossile Knochen aus der Höhle bei Hermenetz, und da die eigenthümliche Erscheinung sich bei diesen am characteristischsten zeigte, will ich solche beschreiben.

Die in Behandlung genommenen Knochen, Röhrenknochen von Ursus spelaeus, sowohl gröfsere Stücke wie Tibia, Humerus, als auch Phalangen, schienen schon nach Entfernung der Knochenerde, und beim Behandeln mit Wasser mehr aufzuquellen als Knochenknorpel frischer Knochen.

Als sich das Waschwasser säurefrei erwiefs, wurden die Knorpelstückchen herausgenommen und im Trockenofen bei etwa

30° R. getrocknet; aber sie zerflossen in dem ihnen noch anhängenden Wasser und gaben vollkommen Leim, der blofs durch Aufweichen mit Wasser von der Schaale, in welcher getrocknet wurde, entfernt werden konnte, und dann eine zitternde Gallerte bildete, ganz auf ähnliche Weise, wie es käuflicher Leim thut.

Ebenso verhielt sich die Substanz, wenn sie im Wasserbade behandelt wurde.

Knochen, welche in einem Torfmoore aufgefunden worden waren, zeigten ähnliche Erscheinungen. Der von ihnen erhaltene Knochenknorpel war nach dem Trocknen nicht so hart als der der frischen Knochen, er war leicht zu zerbrechen, und löste sich in kurzer Zeit zu einer bräunlichen Leimlösung auf, in welcher aber ein Theil des Knorpels als braunes, zähes, fadenziehendes Coagulum zurückblieb, welches sich nur nach längerer Zeit in kochendem Wasser löste.

Es war diese Substanz ganz ähnlich jener, die man in käuflichem Leime erhält, den man oft aufkocht und wieder erkalten läfst.

Der Knochenknorpel einer ägyptischen Mumie gab ebenfalls Leim, in einer Zeit, in welcher jener frischer Knochen kaum angefangen hatte, sich zu lösen.

Fossile Knochen von Elephas primigenius und Rhinoceros ticharrhinus ergaben bei der Behandlung mit verdünnter Säure keine eigentliche Knorpelsubstanz, sondern blofs eine schwärzliche Masse, die mit den erdigen Bestandtheilen der Knochen, besonders mit etwas Kieselerde gemengt, zu Boden fielen. Es wurde, ohne das Ausziehen mit Säure vollständig durchzuführen, filtrirt, gewaschen, und bei gelinder Wärme getrocknet, wobei eine schwärzliche, fest zusammengebackene Substanz erhalten wurde. Zerrieb man diese, kochte einige Minuten, filtrirte und dampfte im Wasserbade ein, wurde wieder Leim erhalten.

Knochen hingegen, die aus einem altgermanischen Grabhügel

genommen waren, und die wohl 1500 Jahre alt seyn mochten, so wie solche aus alten Gräbern eines Kirchhofs, verhielten sich in Bezug auf Leimbildung ganz wie frische Knochen.

Ich habe das Glutin, welches ich von den Knochen aus der Hermenetzer Knochenhöhle erhielt, der Elementaranalyse unterworfen. Die vorher mit Aether digerirte Substanz wurde bei + 100° R. getrocknet.

I. 0,324 Grm. gaben 0,590 Kohlensäure und 0,207 Wasser.
0,308 Grm. gaben 0,880 Platinsalmiak.

II. 0,274 Grm. gaben 0,500 Kohlensäure und 0,176 Wasser.
0,231 Grm. gaben Platinsalmiak 0,659.

Diefs entspricht für 100 Theile:

	I.		II.		Mittel
Kohlenstoff	50,352	—	50,450	—	50,401
Wasserstoff	7,098	—	7,133	—	7,110.
Stickstoff	18,168	—	18,141	—	18,154
Sauerstoff	24,382	—	24,276	—	24,335
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Es enthielt dieses Glutin eine unwägbare Spur Asche und einigen Schwefel, der aber bei der Analyse nicht berücksichtigt wurde.

Für den Knochenknorpel aus Ochsenknochen erhielt ich:

	I.		II.		Mittel
Kohlenstoff	50,104	—	50,157	—	50,130
Wasserstoff	7,059	—	7,087	—	7,073
Stickstoff	18,637	—	18,261	—	18,449
Sauerstoff	24,200	—	24,495	—	24,348
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Die Zusammensetzung der Knorpelsubstanz frischer Knochen entspricht also jener der fossilen Knochen. Wenn man aber das Verhalten dieser letzteren gegen das der ersteren betrach-

tet, so scheint hervorzugehen, dafs bei manchen fossilen Knochen die Leimbildung bereits begonnen hat, oder dafs sich die organische Substanz derselben so verändert hat, dafs die Leimbildung bei Behandlung mit kochendem Wasser schon in einigen Minuten vollendet ist, wozu bei frischen Knochen eine unverhältnifsmäfsig längere Zeit gehört.

Ich glaube nicht, dafs die Lagerungsverhältnisse bei dieser Metamorphose unbedingt als erklärend zu Hülfe genommen werden können, denn die Knochen der Hermenetzer Höhle haben offenbar eine ganz verschiedene Lagerstätte, als die Knochen aus dem Torfmoore gehabt. Erstere waren wohl die längste Zeit hindurch *trocken* gelegen, während die letzteren unläugbar stets von Wasser, oder wenigstens von einem sehr feuchten Moorgrunde bedeckt waren, welches die geognostische Lage der beiden Fundorte ergiebt, welche ich hier nicht weiter entwickeln will.

Es mag also hier wohl die Länge der Zeit sich gewissermafsen in die Reihe der chemischen Agentien gestellt haben.

Ueber Lorbeer-Terpentinhydrat;
von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical society im April 1844.)

In einer früheren Notiz *) habe ich eine Analyse des sogenannten Lorbeeröles von Guiana mitgetheilt, welches nach Professor C h r i s t i s o n durch Einschnitte aus einer Ocoteaart er-

*) Diese Annal. Bd. XLIV S. 309.

halten wird. Die Untersuchung ergab, dafs es aus zwei isomeren Oelen besteht, welche die Zusammensetzung des Terpentinöls (C_5 H_4) besitzen.

Eine Quantität dieses Oeles wurde mit etwas Weingeist und einer kleinen Menge Salpetersäure versetzt, grade so wie diefs von Wiggers *) zur Darstellung des Terpentinölhydrats empfohlen worden ist. Nach einigen Monaten hatte sich ein grofser Theil des Oeles in eine krystallinische Materie von tiefgelber Farbe verwandelt. Durch wiederholte Krystallisationen aus Weingeist konnten die Krystalle leicht rein erhalten werden. Sie stellen in diesem Zustande schöne, grofse, vollkommen weifse, rhombische Prismen dar, welche weder Geruch noch Geschmack besitzen. Sie schmelzen bei 150° und beginnen bei etwa 130° zu sublimiren.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Materien lieferte folgende Resultate:

I. 0,2615 Grm. Substanz gaben 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.

I. 0,3068 Grm. Substanz gaben 0,780 Grm. Kohlensäure und 0,321 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	69,99	—	70,30
Wasserstoff	11,68	—	11,62
Sauerstoff	18,33	—	18,06
	100,00	—	100,00.

Berechnete Zusammensetzung:

5 Aeq.	Kohle	70,19
5 „	Wasserstoff	11,44
1 „	Sauerstoff	18,37
		100,00.

*) Diese Annal. Bd. XXXIII S. 358.

Aus dem Voranstehenden ergiebt sich, dafs die analysirte Verbindung isomer und isomorph ist mit dem Hydrate des Terpentin- und Cedernöls. Die wahrscheinlichste Formel dieses Körpers ist:

$$C_5 H_4 + HO.$$

wonach er als eine Verbindung von einem Aequivalent Oel und einem Aequivalent Wasser zu betrachten ist. Hierfür spricht auch das Verhalten der Krystalle gegen wasserfreie Phosphorsäure. Sie liefern nämlich bei der Destillation mit dieser Säure ein Oel, welches leichter ist als Wasser, und durch Geruch sowohl als Geschmack sich als regenerirtes Lorbeeröl zu erkennen giebt. Unglücklicher Weise war ich nicht im Besitz einer hinreichenden Menge Substanz, um diese Zersetzung durch die Analyse verificiren zu können.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle bei gelinder Erwärmung mit rother Farbe auf. Es entwickeln sich dabei Dämpfe, welche Lackmuspapier stark röthen. Durch Zusatz von Wasser wird ein zähes Harz gefällt.

Ueber das ostindische Grasöl;

von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical society im April 1844).

Ich verdanke der Güte des Hrn. Prof. Christison eine Quantität eines ostindischen Grasöls, welches den Gegenstand der nachfolgenden Notiz bildet. Dieses Oel soll von Andropogon Ivaracusa erhalten werden und ist, wie mir es scheint, nichts anders als die Substanz, welche gewöhnlich als Namur'sches Oel bezeichnet wird, obgleich Dr. Royle behauptet, dafs letzteres

von Andropogon Calamus Aromaticus, der wahren Narde der Alten abstammt.

Das Oel, welches ich untersuchte, besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, dem des Rosenöls etwas ähnlich, aber bei weitem nicht so stark. Es hat einen scharfen und angenehmen Geschmack, welcher sich dem des Citronenöls nähert. Seine Farbe ist gelb, es enthält eine grofse Menge harzartiger Materien, wefshalb ich vermuthe, dafs es ziemlich alt ist. Es ist leichter als Wasser und besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben.

Als ich es mit Wasser gemischt der Destillation unterwarf, blieb ein flüssiges Harz in der Retorte zurück, welches etwa das halbe Volum des angewendeten Oeles betrug. Die Flüssigkeit, welche überdestillirte, war farblos, aber sie besafs nicht mehr ganz den angenehmen Geschmack als vor der Destillation. Dasselbe war mit dem zurückgebliebenen Harze der Fall. Das Oel wurde nun mittelst Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Bei 147° C begann es zu sieden, der Siedpunkt stieg aber allmälig bis auf 160° C, wo er einige Zeit lang stationair wurde und alsdann noch weiter stieg.

Bei der Analyse gaben 0,3465 Grm. des rectificirten Oeles 1,061 Grm. Kohlensäure und 0,3575 Grm. Wasser.

	In Procenten
Kohle	83,76
Wasserstoff	11,47
Sauerstoff	4,78
	100,00.

Diese Analyse zeigt offenbar, dafs das Oel aus einem Kohlenwasserstoffe besteht, dem eine kleine Menge sauerstoffhaltiger Producte beigemischt ist. Ich behandelte daher eine Quantität des rectificirten Oels mit kleinen Stücken Natriums. Die augenblicklich erfolgte Wasserstoffgasentwicklung hörte nach einiger Zeit auf und die ungelöst gebliebenen Natriumstücke behielten

ihren Glanz, während sich gleichzeitig eine kleine Menge rothgefärbten Harzes bildete. Das vom Natrium abgegossene Oel wurde von Neuem rectificirt. Bei der Analyse gaben 0,2675 Grm. Oel 0,855 Grm. Kohlensäure und 0,277 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht folgende atomistische Zusammensetzung:

			In 100 Theilen:		
			berechnet		gefunden
5 Aeq. Kohle	375	—	88,46	—	88,37
4 „ Wasserstoff	50	—	11,54	—	11,50
	425	—	100,00	—	99,87.

Das Grasöl besteht also aus einem Kohlenwasserstoff $C_5 H_4$ von derselben Zusammensetzung wie die zahlreichen Oele, deren Prototypus das Terpentinöl ist, und kleinen Quantitäten eines oder mehrerer sauerstoffhaltiger Oele. Die Verwandtschaft des Grasöls zum Sauerstoff scheint sehr energisch zu seyn, denn selbst nach der Reinigung kann der Kohlenwasserstoff nicht destillirt werden, ohne dafs sich eine kleine Quantität verharzt. Die harzartige Materie, welche das Oel enthält, ist daher höchst wahrscheinlich ein Oxydationsproduct.

Blutanalysen;

von Dr. med. *Herrmann Hoffmann.*

Von Hrn. Dr. Scharlau in Stettin wurde an Hrn. Prof. Liebig eine Quantität Proben pathologisch veränderten Blutes versandt, welche mir derselbe zur Untersuchung übergab. Dem Wunsche des Uebersenders gemäfs, wurden die Proben, welche getrocknet, grob zerkleinert und in Ceratpapier verpackt waren, zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes verwendet. Die

Verbrennungen geschahen mittelst Kupferoxyd. Die Resultate ergaben Folgendes:

Nach Abzug der Asche, deren Menge angemerht ist, enthält die organische Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff:

		Asche		C.		H.
1. Blut von Buddrufs. *Pneumonie.* 1. Aderlafs. Faserhaut.		4,365	—	57,428	—	8,615
2. Blut von Puhlmann. 2. Aderlafs. Faserhaut. *Pneumonie.*		4,081	—	52,280	—	—
3. Junger Mann. 1. Aderlafs.	I.	3,880	—	51,966	—	8,543
Pneumonie.	II.	3,784	—	51,149	—	7,832
4. *Typhus.*		3,901	—	54,954	—	8,542
5. *Phthisis* tuberculosa ohne Faserhaut.		4,026	—	53,734	—	7,451
6. *Typhus abdominalis.* 5. Tag. Armvene.		3,209	—	50,901	—	8,925
7. *Typhus abdominalis.* 2. Tag.	I.	3,108	—	54,184	—	8,493
Armvene.	II.	3,479	—	55,295	—	7,945
8. *Typhus.* Schädelvene.		4,702	—	—	—	—
9. *Typhus.* Vena cava infer.		3,509	—	49,281	—	7,217
10. *Typhus* — —		3,960	—	45,575	—	7,897
11. *Typhus.* Aortenblut		4,184.				

Ausgegeben am 22. Juni 1844.

L. S. 70.

n.

linddarminhalt.	E. Mastdarminhalt.
grün, fest, kothartig nd, *sehr alkalisch.*	Dunkelgrün, *alkalisch*, saamenartig riechend.
des ganzen Blind-darminhalts.	Asche des ganzen Mastdarminhalts.
nicht aufbrausend, *we-* lösliche Salze. *Viel*	Grau, nicht aufbrausend. *Viel* Asche. *Sehr wenig lösliche Salze.*
bedeutend . .	*Beinahe* = 0.
. . . .	. . . . .

ates).

chen im Anfang schäu-wie ein Kräutersaft, *fortdauernde Membran-g* bis zur vollständigen mpfung. r Neutralisation Coa-.	Membranbildung.

Auszuges.

viel, sehr alkalisch, *aufbrausend.* NaO ziemlich viel. O.	Asche weifs, alkalisch, *nicht aufbrausend.* PO_5 3 NaO sehr wenig. Cl Na wenig. SO_3 Salze sehr viel.

ali enthält, während weder die Asche nsaure Natron resorbirt worden seyn? ird, wird durch diese Beobachtung im

halt. Er bestand fast blofs aus vege-ch Unten zuzunehmen, während das

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

L. Bandes zweites Heft.

Ueber die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere;

von *Justus Liebig.*

Es ist im hohen Grade auffallend, dafs alle bis jetzt angestellten Untersuchungen uns keinen Aufschlufs gegeben haben über die Materie, welche dem Harn des Menschen und der fleischfressenden Thiere die Eigenschaft ertheilt, die blauen Pflanzenfarben zu röthen.

In den meisten physiologischen und chemischen Schriften schreibt man die saure Reaction entweder der Harnsäure oder der Milchsäure zu, ohne dafs man übrigens für die Anwesenheit der letzteren im Harn bestimmte und zuverlässige Beweise hat.

Das Sauerwerden der Milch, die Erzeugung der Milchsäure ist nach den neuesten Untersuchungen abhängig von dem darin enthaltenen Milchzucker, welcher durch seine Berührung mit dem in Umsetzung begriffenen Käsestoff eine Veränderung erfährt, die darin besteht, dafs sich ohne ein Hinzutreten oder Austreten irgend eines Elementes seine Bestandtheile zu Milchsäure ordnen. Der krystallisirte Milchzucker (C_{12} H_{12} O_{12}) und das Hydrat der Milchsäure (C_6 H_6 O_6) besitzen einerlei Zusammensetzung.

Es ist bekannt, dafs wenn in der Milch der Milchzucker in Milchsäure übergegangen ist, eine neue Quantität Milchsäure er-

zeugt werden kann durch wiederholten Zusatz von Milchzucker, ja der gewöhnliche weifse, im Zustand der Zersetzung begriffene Käsestoff der Milch liefert bei immer erneutem Zusatz von Milchzucker, wenn man die Vorsicht braucht, die freie Säure von Zeit zu Zeit durch ein Alkali zu neutralisiren, beinahe unbegrenzte Mengen von Milchsäure. Traubenzucker und Rohrzucker liefern unter denselben Bedingungen die nämlichen Producte wie der Milchzucker. Die Milch selbst ist eine thierische Flüssigkeit, in ganz frischem Zustande enthält sie, wie durch die Untersuchung von Häidlen *) dargethan ist, keine Milchsäure und kein milchsaures Salz.

Ehe man die innige Beziehung der Milchsäure zu dem in der Milch enthaltenen Milchzucker kannte, hatte man einigen Grund zu glauben, dafs in thierischen Secretionen überhaupt, wenn sie in den Zustand der Säuerung übergingen oder eine saure Reaction zeigten, Milchsäure vorhanden sey. So wurde dann, ohne dafs man eigentlich bestimmte Beweise dafür hatte, die Milchsäure als ein Bestandtheil des Harns angesehen, man nahm die Gegenwart von milchsauren Salzen im Blute an und man liefs sogar diese Salze im Respirationsprocefs eine sehr wichtige Rolle spielen.

Die Milchsäure ist eine stickstofffreie Substanz, nie ist bis jetzt beobachtet worden, dafs sie durch den Act der Umsetzung und Zersetzung einer stickstoffhaltigen Materie, aus den Elementen derselben erzeugbar sey; überall wo die Erzeugung von Milchsäure wahrgenommen wurde, zeigte sich bei näherer Untersuchung ein stickstofffreier Körper, dessen Zusammensetzung der der Milchsäure gleich oder ähnlich war.

Nach diesen Erfahrungen ist die Erzeugung von Milchsäure in dem Körper der gras- und körnerfressenden Thiere, welche

*) Diese Ann. Bd. XLV S. 263.

Amylon und Zucker geniefsen, aus denen sich Milchsäure bilden könnte, möglich, in manchen Fällen sogar wahrscheinlich, allein sonderbarer Weise hat man bis jetzt vergebens in dem Harn der Kuh und des Pferdes Milchsäure darzuthun versucht; beide reagiren nicht sauer, sondern stark alkalisch, sie enthalten kohlensaures, hippur- oder benzoësaures Alkali oder Alkalien an Mineralsäuren gebunden, allein keine Spur eines milchsauren Salzes.

Im Gegensatz hierzu ist der Harn der fleischfressenden Thiere und des Menschen im gesunden Zustande von stark saurer Reaction, und grade bei diesen findet man in den Analysen des Blutes und Harns milchsaure Salze als nie fehlende Bestandtheile aufgeführt, wiederum nicht, weil man sie darin gefunden hätte, denn Niemanden ist es bis jetzt gelungen, Milchsäure daraus darzustellen, sondern weil man bei Behandlung der wässerigen und weingeistigen Extracte derselben auf nicht krystallinische Materien kam, welche zuweilen sauer reagirten und bei der Einäscherung kohlensaures Alkali hinterliefsen; die also ein ganz entfernt ähnliches Verhalten mit den milchsauren Alkalien zeigten.

Aus was sollte sich in der That in dem Leibe des fleischfressenden Thieres Milchsäure bilden, da es in der Nahrung aufser Fett, keine stickstofffreie Substanz geniefst, keine von der wir wissen, dafs sie sich zur Erzeugung von Milchsäure eignet; sie geniefsen keinen Zucker, kein Amylon, kein Gummi, keinen Schleim, es fehlen die stickstofffreien Substanzen, welche die Nahrung der gras- und körnerfressenden Thiere begleiten.

Der Schlufs a priori, dafs weder das Blut noch irgend eine andere Flüssigkeit ihres Körpers Milchsäure enthalten könne, ist durch die Versuche von Enderlin (diese Annal. Bd. 49 S. 317 und B. 50) mit Bestimmtheit dargethan; es ist zuletzt von Pelouze bewiesen worden, dafs die Versuche von Henry, welcher in dem Harn milchsauren Harnstoff gefunden haben wollte, falsch sind und kein Vertrauen verdienen.

Nach dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse kann demnach die saure Reaction des Harns nicht von Milchsäure herrühren, und wenn auch im gesunden Thierkörper Umsetzungsprocesse vor sich gehen, wodurch in dem Magen und den Eingeweiden unlösliche Substanzen Löslichkeit erhalten, so sind diese jedenfalls anderer Art, wie der Procefs der Fäulnifs des Käses in der Milch, durch welchen aus den Bestandtheilen der stickstofffreien Nahrungsmittel Milchsäure gebildet wird.

Directe Versuche zeigen, dafs frischer, stark sauer reagirender Harn von verschiedenen gesunden Individuen, vorsichtig mit Barytwasser neutralisirt, keine nachweisbare Spur Baryt in Auflösung behält. Da nun der milchsaure Baryt im Wasser leicht löslich ist, so müfste nothwendig der Harn barythaltig werden, wenn die saure Reaction der Milchsäure angehörte. Mit dem ersten Tropfen Barytwasser entsteht ein aufser allem Verhältnifs starker Niederschlag, welcher harnsauren und phosphorsauren Baryt und Kalk enthält, und selbst wenn man nur so viel Barytwasser zusetzt, dafs noch eine schwach saure Reaction bleibt, so findet sich im Harn keine nachweisbare Spur von Baryt.

Ganz auf dieselbe Weise wirkt kohlensaure oder gebrannte Magnesia auf den Harn; mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührt und dem sauer reagirenden Harn zugesetzt, verschwindet augenblicklich alle saure Reaction, es entsteht ein sehr beträchtlicher, weifser Niederschlag, die Flüssigkeit reagirt jetzt schwach alkalisch und enthält eine Spur Bittererde in Auflösung. Bemerkenswerth ist, dafs die Bittererde alle Phosphorsäure so vollkommen aus dem Harn abscheidet, dafs eine Mischung von Eisenchlorid und essigsaurem Kali keine Phosphorsäure mehr darin anzeigt.

Wäre Milchsäure das Auflösungsmittel der im Harn vorhandenen phosphorsauren Kalk- und Bittererde gewesen, so hätte man erwarten sollen, dafs eine entsprechende Menge Baryt oder

Bittererde an die Stelle derselben bei ihrer Abscheidung hätte treten müssen, allein wie bemerkt, findet sich nach der Neutralisation mit Baryt, kein Baryt darin vor, und nur Spuren von Bittererde, wenn diese dazu gebraucht wurde.

Da aber der Harn eine gewisse Quantität phosphorsaurer Alkalien, Natron und Kali enthält, und Baryt und Bittererde mit Phosphorsäure unlösliche Salze bilden, so wäre es möglich gewesen, dafs die bei der Neutralisation des Harns mit diesen beiden Basen entstandenen, neutralen milchsauren Salze, sich mit dem phosphorsauren Natron desselben umgesetzt hätten in phosphorsauren Baryt oder Bittererde, und in neutrales, milchsaures Kali oder Natron. In diesem Fall konnte weder Baryt noch Bittererde in Auflösung bleiben. Diefs ist ein Grund, der diesen Versuchen alle Beweiskraft nimmt, und die Entscheidung der Gegenwart oder Abwesenheit der Milchsäure im Harn von directen Versuchen abhängig macht.

Ich habe mich zur Aufsuchung der Milchsäure des gefaulten Harns bedient, weil die Milchsäure durch Fäulnifs nicht zerstört wird und sich, wenn sie einen Bestandtheil des frischen Harns ausmacht, im gefaulten vorfinden mufs, und weil, wenn überhaupt Milchsäure durch Fäulnifs des Harns aus Materien entstehen könnte, die keine Milchsäure enthielten, die Frage, ob Milchsäure zu den Bestandtheilen des normalen Harns gerechnet werden mufs, praktisch entschieden, oder richtiger vielleicht, nicht entscheidbar war, weil uns alle Mittel fehlen, um mit Bestimmtheit festzusetzen, welcher Harn eine normale Beschaffenheit hat und welcher nicht. Nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge war es also gleichgültig, ob ihre Anwesenheit im frischen oder gefaulten Harn nachgewiesen wurde, war sie im letzteren, so durfte man diese Thatsache als eine Bestätigung der Untersuchung des frischen Harns von Berzelius ansehen, fehlte sie aber im gefaulten Harn, so liefs sich mit Bestimmtheit behaupten, dafs sie keinen Bestandtheil des frischen Harns ausmacht und

dafs der Harn keine Substanzen enthält, welche durch Fäulnifs Veranlassung geben zur Entstehung von Milchsäure.

Zu diesem Schlusse bin ich nun gekommen; die Anwesenheit der Milchsäure liefs sich in keiner Weise im gefaulten Harn darthun, und wenn man die von Berzelius angestellten Versuche, aus denen er die Gegenwart der Milchsäure im Harn erschlossen hat, näher beachtet, so ergiebt sich aus keinem derselben ein Beweis, dafs sie einen Bestandtheil des frischen Harns ausmacht. Die hierüber angestellten Versuche sind folgende.

Der gefaulte Harn wurde erst über freiem Feuer, sodann im Wasserbade zur Trockne abgedampft, mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure behandelt, wodurch Phosphorsäure, Salzsäure, sowie Milchsäure, wenn sie vorhanden war, in Auflösung ging. Diese Flüssigkeit sättigte man mit Bleioxyd, trennte sie vom phosphorsauren und schwefelsauren Bleioxyd, so wie vom Chlorblei durch Filtration, und schied das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoffgas ab. Die bleifreie Auflösung, welche die Milchsäure hätte enthalten müssen, wurde im Wasserbade eingetrocknet, mit Alkohol ausgezogen, der eine Menge Kochsalz hinterliefs. Zur Entfernung des Natrons wurde in dem alkoholischen Auszug verwitterte Oxalsäure in der Wärme aufgelöst, das oxalsaure Natron abgeschieden und die Flüssigkeit mit Bleioxyd gesättigt, wodurch sich wieder eine Menge Chlorblei abschied; die Auflösung wurde auf's neue vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, im Wasserbade concentrirt und Bleiessig im Ueberschufs zugesetzt, wodurch ein starker, weifser Niederschlag entstand, von dem man die Flüssigkeit abfiltrirte. In der letzteren mufste die Milchsäure enthalten seyn; das darin enthaltene Blei wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft und mit Barythydrat gekocht, wodurch eine Menge Ammoniak ausgetrieben wurde. Nach der Zersetzung des Ammoniaksalzes wurde das erhaltene Barytsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd vorsichtig zerlegt, und alle Mittel angewandt, um aus

dieser Flüssigkeit Krystalle von milchsaurem Baryt zu erhalten, allein ohne den geringsten Erfolg.

Der mit Bleiessig erhaltene weifse Niederschlag enthielt Salzsäure und eine harzige, braune Substanz, die beim Verbrennen sich wie ein thierischer Körper verhielt.

In andern Versuchen wurde der gefaulte Harn bis zur Entfernung des kohlensauren Ammoniaks gekocht, sodann unter Zusatz von Kalkhydrat, um die übrigen Ammoniaksalze zu zerstören, zur Trockne gebracht und mit kaltem Wasser behandelt, welches milchsauren Kalk hätte auflösen müssen. Der wässerige Auszug wurde zur Trockne abgedampft und mit Spiritus ausgezogen, die Flüssigkeit enthielt eine reichliche Menge Kalk, der an eine organische Säure gebunden war; durch Zusatz von Oxalsäure wurde der Kalk und die überschüssige Oxalsäure durch Bleioxyd hinweggenommen; die kleine Spur Bleioxyd, welche sich löste, liefs sich durch Blutkohle entfernen. Die erhaltene Flüssigkeit war sehr sauer, sie enthielt Salzsäure, welche durch Zusatz von Silberoxyd hinweggenommen wurde; ein Theil davon wurde mit Zinkoxyd gesättigt und zum Krystallisiren hingestellt; allein man bekam kein milchsaures Zinkoxyd; sie trocknete zu einer dunkel gefärbten, harzartigen Masse aus. Ein anderer Theil dieser sauren Flüssigkeit wurde für sich im Wasserbade verdampft, es ging eine Menge Essigsäure hinweg und es blieb zuletzt nur eine sehr geringe Menge eines beim Verkohlen sehr stinkenden Harzes zurück.

Alle übrigen Versuche, deren Beschreibung eben so ermüdend wie nutzlos seyn würde, gaben, in Beziehung auf die Gegenwart der Milchsäure, dasselbe negative Resultat; sie wurden gewöhnlich mit 40 — 50 Pfd. Harn, also so im Grofsen angestellt, dafs mir auch eine sehr kleine Menge nicht hätte entgehen können. In Allem gab sich die Gegenwart einer organischen Säure zu erkennen, allein nachdem alle unorganischen Säuren und Basen entfernt waren, so ergab sich diese Säure als ein

Gemenge von Essigsäure mit einer braunen, stickstoffreichen, harzartigen Materie.

Um jeden Zweifel hierüber zu verbannen, habe ich den durch Abdampfen von kohlensaurem Ammoniak befreiten, gefaulten Harn, mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure destillirt und so viel Essigsäure erhalten, dafs viele Unzen essigsaures Bleioxyd damit dargestellt werden konnten. Aus diesem Bleisalz liefs sich Essigäther und concentrirte Essigsäure darstellen, welche durch blofses Schütteln mit Aether allen Harngeruch verlor. Zum Ueberflufs wurde das Silbersalz dieser Säure einer Analyse unterworfen, es war in den gewöhnlichen glänzenden, in heifsem Wasser leicht löslichen, Blättern krystallisirt.

0,4319 Gr. dieses Silbersalzes hinterliefsen 0,2808 Gr. metallisches Silber.

0,9375 Gr. gaben 0,4737 Kohlensäure und 0,1508 Wasser. Darnach besteht es aus:

			berechnet
Kohlenstoff	13,89	—	14,49
Wasserstoff	1,78	—	1,78
Sauerstoff	19,32	—	19,24
Silber	65,01	—	64,49

was mit der bekannten Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds genau übereinstimmt.

Was die Gegenwart der Essigsäure in gefaultem Harn betrifft, so ist sie von Proust in einer vor 24 Jahren erschienenen Abhandlung (Ann. de chim. et de phys. XIV. 260) längst, und zwar mit der gröfsten Bestimmtheit dargethan, und von Thénard später bestätigt. Die Abhandlung von Proust, so wie alle darin erwähnten Thatsachen, scheint den Chemikern, welche später über den Harn arbeiteten, ganz entgangen zu seyn. Alles, was ich den späteren Arbeiten hinzuzufügen, und worin ich sie zu berichtigen habe, ist zum grofsen Theil schon in Proust's Abhandlung enthalten.

Proust bemerkte z. B., dafs bei der Destillation des Harns

mit Schwefel- oder Salzsäure eine gewisse Quantität Benzoësäure mit der Essigsäure übergehe, die sich in Krystallen in dem Halse des Destillirgefäfses absetzt. Ich habe gefunden, dafs wenn die nach diesem Verfahren gewonnene Essigsäure mit Bleioxyd gesättigt wird, sich eine beträchtliche Menge eines weifsen Niederschlages bildet, der aus reinem, benzoësaurem Bleioxyd besteht. Man erhält ferner, wenn der concentrirte (gefaulte) Harn mit etwas Schwefelsäure ersetzt und ruhig einige Tage stehen gelassen wird, eine Menge von Benzoësäure in braungefärbten, glänzenden Schuppen. Kein Harn, der während dreier Monate diesen Versuchen unterworfen wurde, war frei von dieser Säure. Die folgende Analyse wird genügen, um die Thatsache der Gegenwart von Benzoësäure im gefaulten Harn festzustellen.

0,3544 der aus dem Harn erhaltenen Benzoësäure lieferten durch Verbrennen 0,8805 Kohlensäure und 0,1618 Wasser. Diefs giebt in 100 Theilen:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	68,58	—	69,10
Wasserstoff	5,07	—	4,87
Sauerstoff	26,55	—	26,03,

Zahlenverhältnisse, welche mit der Formel der Benzoësäure vollkommen übereinstimmen.

Was die Anwesenheit der Essigsäure und Benzoësäure in dem frischen Harn betrifft, so konnte namentlich in Beziehung auf die letztere kein Zweifel herrschen, dafs sie als solche, als Benzoësäure nämlich, nicht darin enthalten war, da man jetzt aus den Versuchen von Ure und Keller mit Bestimmtheit weifs, dafs die krystallisirte Benzoësäure in dem Organismus in Hippursäure verwandelt wird, und im Harn als hippursaures Natron erscheint. Da man nun ferner weifs, dafs die Hippursäure in dem Harn der grasfressenden Thiere bei seiner Fäulnifs zersetzt wird, und dafs Benzoësäure eins der Producte dieser Zersetzung ist, so liefs sich mit Gewifsheit darauf rechnen, dafs die Benzoësäure im gefaulten

Menschenharn den nämlichen Ursprung habe, dafs sie also im frischen Harn in der Form von Hippursäure enthalten seyn müsse. Diefs hat sich durch die nähere Untersuchung vollkommen bestätigt. Aller Harn (in dieser Gegend von Individuen, welche gemischte Nahrung geniefsen) enthält neben Harnsäure Hippursäure, und zwar von beiden etwa die gleiche Menge. Man erhält die Hippursäure nach dem folgenden Verfahren auch mit verhältnifsmäfsig kleinen Mengen frischen Harns.

Der frische Harn wird zur Syrupconsistenz im Wasserbade abgedampft, mit etwas Salzsäure versetzt und mit seinem gleichen Volumen Aether geschüttelt, welcher die Hippursäure löst. Gewöhnlich ist es der Fall, dafs sich die Mischung nicht trennt, sondern der Aether von der Flüssigkeit schaumartig eingeschlossen wird; die Scheidung des Aethers erfolgt augenblicklich, wenn man, nachdem die Mischung eine Stunde lang gestanden hat, derselben $^1/_{20}$ ihres Volumens Alkohol zusetzt, in diesem Falle verschwindet der Schaum und die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere leichtere die Hippursäure, aber neben derselben durch Hülfe des zugesetzten Alkohols auch Harnstoff gelöst, enthält. Man nimmt sie vorsichtig mit einem Heber ab und schüttelt sie mit kleinen Portionen Wasser, wodurch Alkohol und Harnstoff an das Wasser treten, während die Hippursäure im Aether gelöst bleibt. Durch Verdunsten erhält man sie krystallisirt. Gewöhnlich sind die erhaltenen Krystalle gelblich oder braun gefärbt von einer harzartigen Substanz, die sich durch Blutkohle leicht und vollkommen hinwegnehmen läfst. In reinem Zustande stellt die aus dem Menschenharn erhaltene Hippursäure die nämlichen langen, glänzenden, durchsichtigen, an den Spitzen schief abgestumpften Prismen dar, welche die aus dem Thierharn so leicht erkennen und von Benzoësäure unterscheiden läfst; sie ist in der Temperatur, in welcher Benzoësäure sublimirt, nicht flüchtig, schmilzt in höherer zu einem braunrothen Liquidum und giebt bei der trocknen Destil-

lation die Producte, welche die Hippursäure unter gleichen Umständen liefert, nämlich ein nach Tonkabohnen riechendes, roth gefärbtes Oel, Ammoniak, Benzoësäure und einen starken Rückstand von Kohle. In Salpetersäure löst sie sich in der Wärme auf und giebt in Folge der vor sich gehenden Zersetzung nach dem Erkalten Krystalle von Benzoësäure.

Von 0,499 der aus dem Harn erhaltenen Hippursäure wurden 1,0791 Kohlensäure und 0,2317 Wasser erhalten.

Diefs giebt für 100 Theile:

		berechnet
Kohlenstoff	59,47 —	60,89
Wasserstoff	5,15 —	4,45.

Diese Analyse stimmt mit dem berechneten Resultate nahe genug überein, um jeden Zweifel über die Natur dieser Säure zu verbannen; man wird leicht bemerken, dafs sie 10 pC. weniger Kohlenstoff enthält, wie die Benzoësäure.

So weit die Untersuchungen über die Zusammensetzung der Speisen der Menschen reichen, enthalten sie keine Benzoësäure, aus welcher sich die Hippursäure hätte bilden können, und da der Urin der Kühe stets reich an Hippursäure ist, ganz gleichgültig, ob sie mit Heu oder mit Runkelrüben gefüttert werden, von welchen letzteren, den vorhandenen Untersuchungen und den Erfahrungen in der Rübenzuckerfabrication gemäfs, man mit Bestimmtheit weifs, dafs sie keine Benzoësäure enthalten, so läfst sich kein anderer Schlufs aus der Gegenwart der Hippursäure in dem Harn der Grasfresser und der Menschen, welche gemischte Nahrung geniefsen, ziehen, als dafs sie ein Product des Organismus ist, zu dessen Bildung die Elemente ihrer stickstofffreien Nahrungsmittel Veranlassung geben.

Die Gegenwart der Essigsäure in gefaultem Harn erlaubt keinen Rückschlufs auf ihr Vorhandenseyn im frischen. Die hierüber angestellten Versuche beweisen im Gegentheil, dafs der frische Harn keine Essigsäure enthält; ich habe den frischen

Harn genau behandelt wie den gefaulten, und durch Destillation desselben mit Oxalsäure z. B. eine nach Harn im hohen Grade riechende Flüssigkeit erhalten, die aber keine saure Reaction besafs. Bei Anwendung von Schwefelsäure und Salzsäure war das Destillat sauer, aber die Säure war Salzsäure. Ich habe in den vorhergehenden Versuchen mehrmals einer stickstoffhaltigen, harzartigen Substanz erwähnt, die allen Flüssigkeiten in der Untersuchung des gefaulten Harns mitfolgt. Diese Materie ist ein Product der Fäulnifs des Harns und von saurer Natur. Zieht man den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand von gefaultem Harn mit Alkohol aus, kocht den Auszug, unter Zusatz von Kalkhydrat, bis kein Ammoniak mehr entweicht, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so bleibt eine hellbraune Masse zurück, die sich in der Wärme wie Harz kneten und in lange Fäden ziehen läfst, und welche nach dem Verbrennen, wobei man einen starken Geruch nach Urin bemerkt, eine Menge kohlensauren Kalk hinterläfst.

Setzt man dem abgedampften, gefaulten Harn Schwefelsäure zu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein öliger Körper von schwarzer Farbe ab, welcher, mit Wasser abgewaschen, die Beschaffenheit von Pech annimmt, er ist in Alkohol und Alkalien löslich. Bei der Destillation des Harns mit Mineralsäuren erhält man diesen Körper in grofser Menge in den Rückständen, wiewohl in vielen Eigenschaften verändert. Ein Theil davon hat, wie es scheint, durch Einwirkung der Säuren in der Wärme, seine Löslichkeit in Alkohol völlig verloren; er wird übrigens nach wie vor von Alkalien leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder in schwarzen Flocken gefällt. Proust hat diese Materien genau beschrieben, allein da sie aus frischem Harn nicht erhalten werden können, so boten sie als Fäulnifsproducte desselben für die gegenwärtige Untersuchung kein Intereresse dar.

Aehnlich, wie die Benzoësäure und ein stickstoffhaltiger Körper Producte der Fäulnifs der Hippursäure im Harne sind,

halte ich dafür, dafs die Essigsäure und die oben erwähnten, stickstoffhaltigen, harzartigen Substanzen zu einander in einer ganz bestimmten Beziehung stehen, dafs sie nämlich Producte der Zersetzung eines Körpers sind, der die Elemente beider enthält, und der nichts anders als der Farbstoff des Harns zu seyn scheint. In dem nach dem Genusse spirituöser Getränke gelassenen Harn liefs sich niemals auch nur die mindeste Spur Alkohol nachweisen; von diesem her konnte die Essigsäure nicht abgeleitet werden. Wenn man dem frischen Harn Zucker oder Milchzucker zusetzt und ihn wie gewöhnlich faulen läfst, so findet sich noch nach drei Monaten der unveränderte Milchzucker oder Zucker darin vor, so dafs diese beiden Substanzen unter diesen Umständen weder zur Bildung von Milchsäure, noch von Essigsäure Veranlassung geben können. Die Fäulnifs des Harnstoffs scheint bei Gegenwart von Milchzucker oder Zucker ganz verhindert zu werden, wenigstens erlangte er nach drei Monaten noch nicht die Eigenschaft, mit Säuren aufzubrausen; es bildet sich übrigens hierbei durch die vor sich gehende Zersetzung eines anderen thierischen Stoffes eine beträchtliche Menge Ammoniaks, welches verursacht, dafs das bei der Probe auf Milchzucker mit Kali und Kupfervitriol entstehende Kupferoxydul gelöst bleibt und erst bei Zusatz von Essigsäure aus der Flüssigkeit niederfällt.

Aus dem Vorgehenden ergiebt sich, dafs der Menschenharn als organische Säuren Harnsäure und Hippursäure und eine andere stickstoffhaltige Materie (höchstwahrscheinlich als den Farbestoff des Harns) enthält, welche letztere bei Zutritt der Luft (nur bei Luftzutritt findet, wie schon Gay-Lussac gefunden hat, unter Sauerstoffaufnahme die Fäulnifs des Harns statt *) in Essig-

*) Der Harn, welcher, wie bekannt, schnell fault und von dem sauren in den alkalischen Zustand übergeht, hält sich sehr lange in gut verschlossenen Gefäfsen, wenn er kaum mit der Luft in Berührung kam,

säure und eine harzähnliche Substanz zerfällt. Die folgenden Betrachtungen werden vermögend seyn, über die Ursache der sauren Reaction des Menschenharns jeden Zweifel zu verbannen.

Als ein nicht zu bestreitender Grundsatz mufs angenommen werden, dafs die im Harn sich vorfindenden, unorganischen Basen, das Kali, Natron, Kalk und was es sonst seyn mag, mittelst der Nahrung in den Organismus gelangt sind.

Betrachten wir zuvörderst die Nahrung des Menschen und nehmen an sie bestehe aus Fleisch, aus Theilen von Thieren und aus Speisen, die aus dem Mehl der Samen der Getreidearten oder den Samen der Leguminosen, der Erbsen, Bohnen und Linsen bereitet sind, so ist uns die Zusammensetzung der Asche des Fleisches, der Asche der Samen, der Cerealien und Leguminosen genau bekannt. Diese Aschen enthalten als lösliche Salze keine kohlensauren, sondern zwei- oder dreibasische phosphorsaure Alkalien, phosphorsaures Natron oder Kali, oder gleichzeitig beide in wechselnden Verhältnissen.

Wenn wir uns die in den Magen gelangten Speisen in gelöstem Zustande denken, so müfste die Auflösung derselben die Reaction der Salze besitzen, welche Bestandtheile ihrer Asche sind. Alle zwei- und dreibasische phosphorsaure Alkalien reagiren nun alkalisch, der Speisebrei besitzt aber eine saure Reaction.

---

er behält seine Durchsichtigkeit, seine Säure und seinen Geruch; er setzt nicht das aus Phosphorsäure, Ammoniak und Magnesia bestehende Salz ab, sondern blofs Harnsäure. Läfst man den Harn in Berührung mit wenig Luft, so verschluckt er bald den Sauerstoff und seine Zersetzung steht dann still. Giebt man ihm eine hinreichende Menge Sauerstoff, so bildet sich viel kohlensaures Ammoniak, es schlägt sich phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Bittererde und Ammoniak nieder. Die Zersetzung des Harns hat, wie man sieht, insofern keine Aehnlichkeit mit der Gährung, als diese, wenn sie angefangen hat, fortdauert, ohne Mitwirkung des Sauerstoffs. Gay-Lussac Ann. d. Chim. T. 76. p. 245.

Nach den zuverlässigsten Untersuchungen rührt die saure Reaction des Magensaftes von freier Salzsäure her, deren Ursprung in dem Kochsalz gesucht werden mufs.

Das Kochsalz erfährt in dem Organismus offenbar eine Zersetzung; es wird in Salzsäure zerlegt, die wir im freien Zustande im Magensaft finden, und in Natron, was dem Verdauungscanal selbst, noch ehe der Speisebrei die zu seinem Uebergange in Blut geeignete Form erhalten hat, durch die Galle, die einzige Natronverbindung, die wir als solche in dem Organismus mit Bestimmtheit kennen, wieder zugeführt wird.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Fleisches oder des gekochten Eiweifses mit der des Blutes, so ergiebt sich, in Beziehung auf ihre unorganischen Bestandtheile, ein sehr beträchtlicher Unterschied. Das Blutserum ist mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser und besitzt eine alkalische Reaction; die Muskelfaser ist unlöslich und ohne alkalische Beschaffenheit. Die Blutasche enthält vorzüglich phosphorsaures Alkali, die Muskelfaser hingegen ein weit gröfseres Verhältnifs an phosphorsaurem Kalk. Bei dem Uebergange des Blutes in Muskelfaser tritt offenbar der gröfste Theil des phosphorsauren Alkalis in die Circulation zurück, während eine gewisse Menge phosphorsaurer Kalk in chemischer Verbindung in den Organen bleibt. Wenn wir uns denken, dafs die Unlöslichkeit des Fleisches und Zellgewebes in seinem natürlichen Zustande auf der Gegenwart des unlöslichen phosphorsauren Kalkes beruht, dafs mit der Hinwegnahme des phosphorsauren Kalkes die Fähigkeit der stickstoff- und schwefelhaltigen übrigen Bestandtheile, sich in alkalischen Flüssigkeiten zu lösen, wieder hergestellt oder erhöht wird, so ergiebt sich die Nothwendigkeit der freien Salzsäure in der Bildung des Speisebreies von selbst. Keine Mineralsäure, und noch viel weniger eine organische Säure, Milchsäure, Essigsäure, besitzen in gleichem Grade, wie die Salzsäure, in dem verdünnten Zustande, wie sie im Magensaft enthalten ist, das

Vermögen, gekochtes Fleisch und Eiweifs, oder die ihnen ähnlichen Nahrungsmittel zu lösen, und zwar ist dieses Lösungsvermögen ganz unabhängig von den anderen in dem Magensaft vorhandenen Stoffen, denn diese wirken nicht als Lösungsmittel, sondern nur beschleunigend hierbei mit. Eine mit Kälberlab in Berührung gebrachte Salzsäure wirkt auf das gekochte Eiweifs nur schneller ein, die Lösung erfolgt (wie in allen diesen Versuchen über die künstliche Verdauung bei Luft-, nämlich Sauerstoffzutritt) in reiner Salzsäure von gleicher Verdünnung eben so vollkommen, aber erst in der fünffachen Zeit. Die Wirkung, welche die Salzsäure auf den phosphorsauren Kalk ausübt, kann man sich am besten an Knochen versinnlichen, welche, den mikroskopischen Untersuchungen gemäfs, phosphorsauren Kalk, nicht abgelagert in Zellen, die aus Leimsubstanz bestehen, sondern in chemischer Verbindung mit der Leimsubstanz enthalten. Aus einem Knochenstück, das man in sehr verdünnte Salzsäure gelegt, wird bis auf wenige Procente aller phosphorsaure Kalk ausgezogen und die rückständige, davon befreite Gallerte, welche sonst stundenlanges Kochen zur Auflösung erfordert, löst sich jetzt in wenigen Augenblicken in heifsem Wasser.

Ganz abgesehen von dem Lösungsvermögen, welches die Salzsäure nebenbei noch auf die eigentliche Thiersubstanz äufsert, sicher ist, dafs sie die Verbindung der organischen Substanz mit dem phosphorsauren Kalk aufhebt und jedenfalls dadurch ihre Löslichkeit erhöht.

Wenn die Salzsäure diese Wirkung ausgeübt hat, die Speisen also in den Zustand der Lösung übergegangen sind, so tritt bei der Bereitung des Speisebreis und vor seinem Uebergange in Chylus das mit der Salzsäure ursprünglich zu Kochsalz vereinigte Natron wieder hinzu. Die Salzsäure und dieses Natron werden wieder zu Kochsalz. Der Chylus und die Lymphe besitzen keine saure Reaction mehr, sondern eine alkalische Beschaffenheit. Die alkalische Reaction der Lymphe, des Chylus und Blutes der

Menschen und fleischfressenden Thiere kann, wie aus dieser Betrachtung sich ergiebt, nicht von freiem Alkali herrühren, denn ihre Nahrung enthält so wie die der körnerfressenden Thiere, kein freies Alkali oder kein aus einer alkalischen Basis und einer Säure gebildetes Salz, dessen Säure während des Lebensprocesses zerstörbar ist, wodurch die alkalische Basis in Freiheit gesetzt werden könnte. Das Blut mufs die Salze enthalten, die sich in der Speise befinden. Aufser Kochsalz ist während der Verdauung der Speisen nichts hinzugekommen; an dem oberen Theil des Verdauungsapparates wurde durch seine Zerlegung Alkali, nämlich Natron in Freiheit gesetzt, allein bei der Speisebrei- und Chylusbildung trat dieses Alkali wieder an die Salzsäure, welche in dem Magen ihre Function verrichtet hatte, beide wurden wieder zu Kochsalz, was weder eine saure noch alkalische Reaction besitzt. Die in der Fleisch-, Mehl- oder Körner-Nahrung enthaltenen Salze von alkalischer Reaction sind phosphorsaure Alkalien; es ist klar, dafs die alkalische Reaction des Chylus, der Lymphe und des Bluts von Thieren, die von Fleisch oder Samen sich nähren, nur von phosphorsauren Alkalien abgeleitet werden kann. Das Blutserum kann nur als eine Verbindung von Albumin mit phosphorsaurem Alkali, das Blutfibrin oder das Fibrin der Muskelfaser als eine Verbindung von Albumin mit phosphorsaurem Kalk angesehen werden.

Das zweibasische phosphorsaure Natron oder Kali, sind in vielen Beziehungen sehr merkwürdige Salze, obwohl von ziemlich starker, alkalischer Reaction sind sie ohne alle zerstörende Wirkung auf die Haut und die organischen Gebilde, sie besitzen alle Eigenschaften der freien Alkalien, ohne es zu seyn; sie absorbiren z. B. eine grofse Menge Kohlensäure, so zwar, dafs Säuren in dieser gesättigten Lösung ein Aufbraufsen wie in einem kohlensauren Alkali hervorbringen; sie lösen den geronnenen Käse, so wie Eiweifs mit der gröfsten Leichtigkeit, ganz wie diefs durch ätzende oder kohlensaure Alkalien geschieht, zu

klaren Flüssigkeiten auf. Für die Urinsecretion noch wichtiger ist aber ihr Verhalten zu Hippursäure und Harnsäure.

Die Hippursäure löst sich nämlich mit der gröfsten Leichtigkeit in Wasser auf, welchem man gewöhnliches, phosphorsaures Natron zugesetzt hat, dieselbe Eigenschaft besitzt in der Wärme die Harnsäure, und zwar verliert das phosphorsaure Natron durch das Hinzukommen von Harnsäure und Hippursäure seine alkalische Reaction völlig und nimmt eine saure an.

Die saure Beschaffenheit des Harns der fleisch- und körnerfressenden Thiere, so wie die des Menschen, welcher dieselben Nahrungsmittel geniefst, erklärt sich jetzt auf eine sehr einfache Weise. Die in den Speisen in den Körper gelangten Salze, können nur auf zwei Hauptwegen wieder aus dem Körper treten, sie müssen entweder in den Fäces oder im Urin enthalten seyn. Die einfachsten Versuche zeigen, dafs in den Fäces nur dann lösliche Salze austreten können, wenn der Salzgehalt der in den Eingeweiden enthaltenen Flüssigkeiten gröfser ist, wie der des Blutes; ist der Salzgehalt gleich oder kleiner wie der des Blutes, so werden sie aus dem Darmcanal durch die Aufsaugungsgefäfse in die Blutcirculation aufgenommen und durch die Harnwege wieder aus dem Körper entfernt. Ist der Salzgehalt gröfser, so äufsern sie eine purgirende Wirkung. Nimmt man nach vorangegangenem Stuhlgang durch den Darmcanal (mittelst eines Klystiers) eine schwache Kochsalzauflösung (1 Theil Salz auf 60 Theile Wasser) zu sich, so findet keine zweite Kothausleerung statt, die Flüssigkeit wird absorbirt und alles Salz findet sich im Harne.

Am überzeugendsten wird der Versuch, wenn man dem Kochsalz in diesem Falle das gewöhnliche Blutlaugensalz substituirt; der erste Harn, welcher nach der Einspritzung gelassen wird, enthält oft schon nach 15 Minuten eine so reichliche Menge Blutlaugensalz, dafs bei Zumischung von Eisenoxydsalzen ein starker Niederschlag von Berlinerblau entsteht.

Der Einflufs, welchen Salze überhaupt auf die Harnsecretion ausüben, ist im hohen Grade der Aufmerksamkeit würdig. Es ist eine sehr bekannte Erfahrung, dafs bei gesunden Individuen, nach dem Trinken von frischem Brunnenwasser, eine sehr rasche Harnentleerung erfolgt. Nimmt man in kurzen Pausen 10 Gläser, und zwar jedesmal 6 — 8 Unzen, Wasser (von nicht mehr als $^1/_{500}$ Salzgehalt) zu sich, so erfolgt nach dem zweiten Glase, nach etwa 10 Minuten, eine Entleerung von wie gewöhnlich gefärbtem Harn, und in anderthalb Stunden hat man meistens 8 — 9 Harnentleerungen, deren letzte klar und farblos ist wie Brunnenwasser, und im Salzgehalt davon nur wenig verschieden ist. Es giebt Individuen, welche in dieser Weise 6 — 8 Maas Wasser hintereinander ohne alle Beschwerde trinken können.

Ganz anders verhält es sich mit Wasser, dessen Salzgehalt dem des Blutes gleich ist; setzt man dem Brunnenwasser nur $^1/_{100}$ Kochsalz zu, so findet auch nach zwei Stunden, selbst wenn 3 — 4 Gläser von diesem Wasser getrunken werden, noch keine Harnentleerung statt; es ist beinahe unmöglich, von einem solchen salzhaltigen Wasser mehr wie 3 Gläser zu trinken, denn es beschwert den Magen, wie wenn die Gefäfse keine Absorbtionsfähigkeit dafür besäfsen, offenbar weil die Flüssigkeiten innerhalb der Canäle (das Blut) und aufserhalb (das Salzwasser), physikalisch durch Endosmose oder Exosmose keine Wirkungen auf einander äufsern.

Eine dritte Wirkung zeigt das Wasser, wenn es etwas mehr Salz enthält wie Blut, wie z. B. die gewöhnlichen, selbst schwachen Salzsoolen, denn in diesem Falle findet nicht allein keine Harnsecretion statt, sondern es tritt Wasser aus den Blutcanälen in den Darmcanal, was mit der Salzlösung durch den Mastdarm aus dem Körper tritt; es erfolgt Purgiren, welches, wenn die Salzlösung einigermafsen concentrirt war, von Durst begleitet ist.

Wenn man annimmt, dafs zum normalen Blut ein gewisser

Gehalt an Salzen durchaus nothwendig ist, so läfst sich aus diesen Erfahrungen, die ein jeder an sich selbst leicht bestätigen kann, folgern, dafs die physikalische Beschaffenheit der Gewebe oder der Blutcanäle einer jeden Vermehrung oder Verminderung des Salzgehaltes im Blute ein Hindernifs entgegensetzt, dafs das Blut also über eine Grenze hinaus nicht reicher und nicht ärmer daran werden kann. Flüssigkeiten, welche mehr Salz wie die Blutflüssigkeit enthalten, treten unabsorbirt durch den Mastdarm aus; enthalten sie weniger Salz wie das Blut, so gelangen sie in die Circulation und nehmen, indem sie durch die Harnwege entfernt werden, alle löslichen, nicht zur Constitution des Blutes gehörenden Stoffe und Salze in sich auf, so dafs zuletzt nur diejenigen zurückbleiben, die sich in chemischer Verbindung mit den Blutbestandtheilen befinden, welche also ihre Fähigkeit, durch die gesunden Nieren secernirt zu werden, gänzlich verloren haben. Ich habe mich in dem nach reichlichem Wassertrinken gelassenen Harn durch eine nähere Untersuchung überzeugt, dafs der Kochsalzgehalt desselben stets etwas gröfser ist wie der des getrunkenen Wassers, dafs aber in den zuletzt ausgetretenen Portionen der Gehalt an phosphorsauren Salzen verschwindend klein ist und durch die gewöhnlichen Reactionen nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Es ist hiernach klar, dafs alle in dem Harne sich findenden Salze, ohne Ausnahme, als zufällige Bestandtheile des Blutes angesehen werden müssen, welche grade defshalb abgeschieden werden, weil sie zur normalen Blutconstitution nicht mehr gehören. Die phosphorsauren Salze waren Bestandtheile der Gebilde, die sich im Lebensprocefs umgesetzt haben, oder es waren Bestandtheile des Blutes, die bei seinem Uebergange in die lebendigen Gebilde in deren Zusammensetzung nicht mit aufgenommen wurden.

Unter den Producten des Lebensprocesses, welche mit den löslichen, phosphorsauren Salzen durch die Nieren aus dem Körper

treten, befinden sich nun zwei organische Säuren, die Harnsäure und Hippursäure, welche beide die Fähigkeit besitzen, sich in das Natron oder Kali der phosphorsauren Alkalien zu theilen, und in dieser Verbindung eine gröfsere Löslichkeit empfangen, als sie bei der Temperatur des Körpers für sich besitzen. Es ist einleuchtend, dafs durch das Hinzutreten und die Einwirkung dieser beiden Säuren auf das phosphorsaure Natron, ein saures Natronsalz dieser Säuren auf der einen und saures, phosphorsaures Natron auf der andern Seite entstehen und demgemäfs der Harn eine saure Reaction erhalten mufs.

Die Gegenwart dieser beiden Säuren im Harn ist aber nicht der einzige Grund seiner sauren Beschaffenheit, es giebt noch einen zweiten, welcher mächtig mitwirkt um sie zu vermehren.

Nach dem Vorhergehenden müfste man alle in den Speisen genossenen löslichen Salze, sowie eine gewisse Portion des in sauren Flüssigkeiten nicht unlöslichen phosphorsauren Kalks und der Bittererde, die letzteren nach dem Verhältnifs ihrer Löslichlichkeit in saurem, phosphorsaurem Natron, in dem Harne, die anderen unlöslichen Salze in den Fäces wieder finden, und zwar, wenn wir uns denken, die Speisen würden in Sauerstoffverbindungen verwandelt, oder was dasselbe sagen will, sie würden im Körper verbrannt, so müfsten wir in dem Harn alle löslichen Salze ihrer Asche und in den Fäces die unlöslichen Salze haben. Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der Asche des Blutes oder der Speisen, die darin enthaltenen Salze nämlich, mit denen des Harns, so ist der Unterschied, was den Gehalt beider an schwefelsauren Salzen betrifft, in die Augen fallend. Nach den Aschenanalysen der Samen des Weizens und Roggens (Ann. d. Chem. Bd. XLVI. S. 79) dürfte der Harn bei einer Nahrung, die aus Brod besteht, keine Spur eines schwefelsauren Salzes enthalten, in dem Harn eines mit Erbsen oder Bohnen gemästeten Thieres müfsten sich schwefel- und phosphorsaure Salze im Verhältnifs wie 9 : 60 befinden. Da zuletzt das Fleisch kein

lösliches, schwefelsaures Alkali enthält, indem Fleischbrühe durch Barytsalze keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt, so müfste der Harn fleischfressender Thiere ebenfalls frei von löslichen, schwefelsauren Salzen seyn. Es zeigt sich aber ganz im Gegentheil, dafs der Harn des Menschen, nach den besten darüber angestellten Analysen, ein weit gröfseres Verhältnifs von schwefelsauren Salzen, als wie die Speisen enthält, ja dafs die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure in vielen Fällen gleich oder gröfser seyn müfste, als die in den Speisen genossene Phosphorsäure. Nach Berzelius und Lehmann's Analyse des Menschenharns betragen die im Harn vorhandenen schwefelsauren Salze nahe doppelt so viel, wie alle löslichen, phosphorsauren Salze zusammengenommen. In dem Tieger-, Löwen- und Leopardenharn verhielt sich nach Hieronymi die Menge des schwefelsauren Kalis zu dem der phosphorsauren Salze wie 1 : 7½. In diesen Verhältnissen sind diese Salze, wie sich mit Bestimmtheit darthun läfst, nicht genossen worden; wir kennen nun den Ursprung des gröfsten Theils der Schwefelsäure im Harn, sie ist als Schwefel und nicht in der Form eines schwefelsauren Salzes in den Speisen zugeführt worden.

Der Kleber *), der Pflanzenkäse, das Fleisch, das Eiweifs, das Fibrin und die Knorpel und Knochen enthalten Schwefel in einer ganz andern Form, wie in seinen Sauerstoffverbindungen; dieser Schwefel tritt in ihrer Fäulnifs als Schwefelwasserstoff aus, er tritt an die Alkalien, bei der Einwirkung derselben auf diese Thiersubstanzen, und kann aus diesen Auflösungen durch stärkere Säuren als Schwefelwasserstoff erhalten werden.

Wir wissen nun, aus den Versuchen von Wöhler, dafs sich

*) Nach einer über den Schwefelgehalt des Klebers im hiesigen Laboratorium angestellten Untersuchung von Dietrich, enthält der Weizenkleber 0,033 pC., der Kleber aus Spelzmehl 0,035 pC. Schwefel, genau so viel als wie Albumin oder Fibrin.

die löslichen Schwefelmetalle, Schwefelleber z. B. im Organismus oxydiren und in schwefelsaures Kali umwandeln, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs der Schwefel der in den Speisen genossenen Blutbestandtheile, oder was das nämliche ist, der Schwefel der umgesetzten Gebilde, in Folge des im Respirationsprocesse aufgenommenen Sauerstoffs, zuletzt in Schwefelsäure übergeführt wird und in dem Harne in der Form von schwefelsaurem Salz erscheinen mufs, wodurch die ursprünglich in den Nahrungsmitteln enthaltene Menge dieser Salze vergröfsert wird. Die alkalische Basis nun, welche wir mit dieser Schwefelsäure im Harn vereinigt finden, wird derselben durch die löslichen, phosphorsauren Alkalien geliefert, die in Folge der entzogenen Basis in saure Salze verwandelt werden.

Durch diese Betrachtungen über die Ursache der sauren Reaction des Harns, bin ich auf die Darstellung einer künstlichen Harnflüssigkeit geführt worden, welche selbst beim Ausschlufs der Schwefelsäure die Eigenschaften der natürlichen besitzt.

Löst man nämlich in einem Pfunde Wasser 40 Gran trocknes, phosphorsaur. Natron (od. 90 Gran krystallisirtes $PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2NaO \\ HO \end{matrix} \right. + 24\,aq.$) auf, so erhält man eine Flüssigkeit von alkalischer Reaction; setzt man derselben nun 15 Gran Harnsäure und 15 Gran Hippursäure hinzu und erwärmt, so lösen sich beide vollkommen auf, und diese Auflösung erhält hiervon eine starke saure Reaction. Bei 37 — 38° (der Blutwärme) setzt sich aus derselben keine Spur Harnsäure ab, ja erst einige Stunden nach dem völligen Erkalten beobachtet man einen Absatz von natronhaltiger Harnsäure, der ganz die Form der Harnsäure besitzt, die sich nach langem Stehen aus dem Harn absetzt. Nach 24 Stunden gesammelt, wog der Absatz $7\frac{1}{2}$ Gran, es blieben mithin $22\frac{1}{2}$ Gran der zugesetzten organischen Säuren gelöst. Verdünnte Mineralsäuren brachten in der abfiltrirten Flüssigkeit sogleich einen Niederchlag von Harnsäure hervor.

Proust, Prout und alle andern Chemiker, welchen vor oder mit Berzelius den Harn untersuchten, schrieben die saure Reaction desselben der Harnsäure oder der Phosphorsäure zu, die Hippursäure war als constanter Begleiter derselben früher nicht bekannt.

Proust äufsert sich in der citirten Abhandlung p. 260 folgendermafsen: »Es ist die Phosphorsäure, welche dem Harn »seine sauren Eigenschaften ertheilt. Behandelt man den zur »Trockne abgedampften Harn mit Alkohol, so löst sich Harn»stoff, das färbende harzartige Princip und Phosphorsäure auf. »Die beiden ersteren haben keine Wirkung auf Kalkwasser, »allein Phosphorsäure bringt damit einen weifsen Niederschlag »hervor, eben so wie mit Bleisalzen, wenn man einige Tropfen »des Auszuges zusetzt.«

In Beziehung auf die Milchsäure bemerkt Berzelius S. 421 seines Handbuchs folgendes: »Diese Säure ist ein allgemeines »Product der freiwilligen Zerstörung thierischer Stoffe innerhalb »des Körpers, sie ist daher in allen Flüssigkeiten desselben ent»halten. Sie bildet sich in gröfster Menge in den Muskeln, wird »vom Blute durch dessen Alkali gesättigt und in den Nieren der »Thiere mit saurem Harn wieder davon geschieden. Diese Säure »ist es hauptsächlich, welche die freie Säure des Harns aus»macht, und obgleich dieselbe saures, phosphorsaures Ammoniak »und sauren, phosphorsauren Kalk enthält, so sind doch diese »nur dadurch entstanden, dafs sich die Milchsäure mit der Phos»phorsäure in die Basen theilt.«

»Bei einer im Jahre 1807 angestellten Untersuchung über »den Harn, fand ich darin diese Säuren, welche man bisher nicht »unter die Bestandtheile dieser Flüssigkeit aufgenommen hatte, »und da mehrere Chemiker ziemlich unbegründeter Weise an»genommen hatten, diese Säure sey Essigsäure, so stellte ich »eine neue Prüfung damit an, deren Resultate zeigten, dafs die »Milchsäure nicht für Essigsäure gehalten werden konnte.«

»Die im Harn enthaltene Milchsäure ist das hauptsächlichste »Lösungsmittel für den darin enthaltenen, phosphorsauren Kalk, »was leicht daraus zu ersehen ist, dafs, nachdem man aus ein- »getrocknetem Harn die freie Milchsäure mit Alkohol ausgezogen »hat, der Rückstand wohl saure, phosphorsaure Salze enthält, »aber bei Wiederauflösung in Wasser den gröfsten Theil der »phosphorsauren Kalkerde zurückläfst.«

Es möchte jetzt kaum nöthig seyn, die Gründe näher zu beleuchten, welche Berzelius vor 37 Jahren veranlafsten, die Gegenwart von Milchsäure, deren Eigenschaften damals völlig unbekannt waren, in dem Harn und den thierischen Flüssigkeiten anzunehmen. Die vorherrschende Idee, dafs die Milchsäure ein Zersetzungsproduct aller thierischen Flüssigkeiten sey, weil sie in der Milch entsteht, welche eine thierische Flüssigkeit ist, hat sich jetzt als durchaus unbegründet zu erkennen gegeben. Die Milch enthält keine Milchsäure und keine milchsaure Salze; die Bildung der Milchsäure in der Milch ist abhängig vom Milchzucker.

Von dieser unrichtigen Vorstellung rührte es nun her, dafs Berzelius in gewissen, nicht flüchtigen Flüssigkeiten des Harns, die eine saure Reaction besitzen und neben Phosphorsäure organische Substanzen enthalten, die Gegenwart von Milchsäure annahm, was sicher sehr wahrscheinlich war, wenn die Milchsäure wirklich ein constantes Product der Fäulnifs aller thierischen Flüssigkeiten gewesen wäre. Wenn man nun erwägt, dafs man damals die Eigenschaften der Milchsäure so wenig kannte, dafs ihre Existenz von vielen Chemikern angefochten, dafs sie für eine verlarvte Essigsäure erklärt werden konnte, so sieht man ein, dafs zu dieser Zeit keine analytischen Gründe vorhanden waren, um ihre Gegenwart im Harn und in andern thierischen Flüssigkeiten als gewifs anzunehmen, wie viel weniger nun jetzt, wo man diese Säure genau studirt hat und kennt, und in keiner Weise im Stande ist, auch nur eine Spur davon aufzufinden.

In dem neunzehnten Band von Poggendorf's Annalen der

Physik und Chemie p. 26 sagt Berzelius: »Leopold Gmelin, »dessen umsichtsvolle Arbeiten einen so ausgezeichneten Platz »in der Thierchemie einnehmen, hat sich fast an die Spitze der- »jenigen gestellt, welche die Milchsäure entschieden für Essig- »säure halten.«

Es hatten Proust und Andere die im Harn enthaltene organische Säure für Essigsäure erklärt und dadurch die genauere Prüfung der Eigenschaften der Milchsäure und ihrer Verschiedenheit von der Essigsäure von Seiten Berzelius hervorgerufen. Dreiundzwanzig Jahre nach der Auffindung der Milchsäure im Harn war man also nicht einmal versichert, ob sie existire oder nicht.

Obwohl nun aber Berzelius beim Harne anführt (S. 422 des Lehrbuchs), dafs er wegen der Annahme der Essigsäure im *Harn* von Seiten anderer Chemiker zu einer vergleichenden Untersuchung der Milch- und Essigsäure veranlafst worden sey, so ist diese nicht, wie man glauben sollte, mit der von ihm für Milchsäure erklärten organischen Säure des *Harns* unternommen worden, sondern mit wirklicher Milchsäure aus Milch; die Existenz derselben in der *Milch* wurde hierdurch festgestellt, aber daraus ergab sich keineswegs, dafs sie im Harne vorhanden sey, da wie bemerkt, nicht der Harn, sondern die Milch (aus Fleischbrühe läfst sich nach der von ihm angegebenen Methode keine Milchsäure gewinnen) zu diesen Versuchen diente.

Was zuletzt die Ansicht von Berzelius betrifft, dafs die Milchsäure das Lösungsmittel des phosphorsauren Kalkes in dem Harn sey, welcher unlöslich werde, sobald man die freie Milchsäure durch Alkohol hinwegnehme, so bedarf es nur der Rückerinnerung an die bekannte Eigenschaft des sauren, phosphorsauren Kalkes, durch Alkohol in Phosphorsäure, die sich in dem Alkohol löst und in gewöhnliche unlösliche Knochenerde zerlegt zu werden, um die Trüglichkeit dieses Schlusses einzusehen. Auf dieser Eigenschaft beruht ja die Reinigung der Phosphor-

säure von Kalk. Der Alkohol nimmt aus dem abgedampften Harn Phosphorsäure und Hippursäure, aber keine Milchsäure auf.

Nach dem Vorhergehenden wird man den wahren Werth der Gründe, worauf sich die Annahme der Milchsäure im Harn und in thierischen Flüssigkeiten stützt, beurtheilen können; wenn ich hinzufüge, dafs die Versuche von Berzelius, was seine damalige Methode anbelangt (Zersetzung des Harnstoffs durch Kochen mit Kalkmilch etc.) in dem gegenwärtigen Augenblick nicht als vollkommen genau angesehen werden können, so wird man wohl zugestehen, dafs in den Organen des gesunden, lebendigen Thierkörpers keine Art von Fäulnifs, keine Milchsäurebildung z. B., nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen und Beobachtungen, vor sich geht.

Wenn ich bei der hohen Achtung, die ich meinem hochverehrten Freunde von jeher gewidmet habe und immer widmen werde, die Erörterungen über die Milchsäure von der historischen sowohl wie von der analytischen Seite beleuchte, so geschieht diefs in dem Interesse einer hochwichtigen Sache. Die Meinung über die Gegenwart der Milchsäure im Thierkörper, im Magensaft, in der Milch, im Blute, im Harn, ist so verbreitet, und die Rolle, die man ihr bei der Verdauung, im Respirationsprocefs etc. zuerkannt hat, ist so grofs und umfassend, dafs der Nachweis ihrer Nichtanwesenheit und demgemäfs die Unmöglichkeit, ihr in den so dunkeln Processen des thierischen Körpers irgend einen Antheil zuzuerkennen, mit allen überhaupt vorhandenen Gründen unterstützt zu werden wohl verdiente.

Die Verbreitung der Milchsäure oder der Säure, die man im Thierkörper dafür nahm, beruht übrigens nur auf der Täuschung, in der man von Anfang an befangen war. Bei der Anführung der Analyse des Löwenharns von Hieronymi, welcher Essigsäure darin gefunden hatte, bemerkt Berzelius S. 460 seines Lehrbuchs: »»Ich habe mir hierbei erlaubt, Essigsäure in Milchsäure umzuändern, aus Gründen, die aus dem Vorhergehenden

einzusehen sind.«« In einem besonderen Versuch hatte nämlich Berzelius gefunden, dafs frischer Harn bei der Destillation mit einer Mineralsäure keine Essigsäure liefert, was ich, wie früher erwähnt, in meinen Versuchen zu bestätigen Gelegenheit hatte. Die Substitution der Milchsäure für Essigsäure, wo letztere früher angegeben war, fand nun in den späteren Ausgaben seines Handbuchs in allen Analysen thierischer Materien statt, es war diefs um so bedenklicher vielleicht, da sich in der Milch, so wie im Sauerkraute, beim Sauerwerden neben der Milchsäure stets auch Essigsäure bildet, die man durch diesen Umstand natürlich ganz übersah.

Die saure Beschaffenheit des Harns fleischfressender Thiere, sowie des Menschen, beruht, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, auf der Natur der in den Speisen genossenen Basen und auf der besonderen Form ihrer Verbindung. In dem Fleisch, Blut und andern Theilen von Thieren, sowie in den Samen der Cerealien und Leguminosen, findet sich kein freies, sondern stets an Phosphorsäure gebundenes Alkali, die in dem Lebensprocefs gebildeten Säuren, Schwefelsäure, Hippursäure und Harnsäure theilen sich in dieses Alkali, wodurch eine gewisse Menge Phosphorsäure in Freiheit gesetzt oder was dasselbe ist, eine gewisse Menge saures, phosphorsaures Natron, Kalk und Bittererde gebildet werden mufs. Je nach der Temperatur mufs die Menge der frei gewordenen Phosphorsäure wechseln; in höherer Temperatur löst das phosphorsaure Natron eine gröfsere Menge Harnsäure und Hippursäure auf, als in niederer, bei 37 — 38° mehr wie bei 15°. Daher kommt es denn, dafs der Harn zuweilen beim Erkalten Harnsäure oder harnsaures Natron im krystallisirten Zustande absetzt, was natürlich nur in sofern geschehen kann, als die Harnsäure das in höherer Temperatur der Phosphorsäure entzogene Natron oder Kali in niederer Temperatur wieder an die Phosphorsäure abtritt. Bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt die Phosphorsäure das harnsaure Natron, in

höherer zerlegt die Harnsäure das phosphorsaure Natron. In einem harnsäurehaltigen, sauer reagirenden Harn, der beim Erkalten nichts absetzt, halten sich Phosphorsäure und Harnsäure in Hinsicht auf ihre Verwandtschaft zum Natron im Gleichgewichte. Wäre mehr Harnsäure zugegen gewesen, so würde sie sich beim Erkalten haben abscheiden müssen, bei mehr Phosphorsäure wäre ihre Verwandtschaft überwiegend gewesen über die der Harnsäure, es würde weniger von letzterer gelöst geblieben seyn.

Es ist hiernach leicht begreiflich, woher es kommt, dafs in gewissen Zuständen der Harn mehr Harnsäure zu enthalten scheint, wie in dem normalen Zustand, wenn durch irgend eine Ursache der Gehalt des Harns an Schwefel-, Hippur- oder einer andern Säure sich vermehrt. Die Löslichkeit der Harnsäure in dem Harn mufs mit seinem Gehalt an diesen andern Säuren abnehmen, weil diese Säuren sich mit der Harnsäure in das Natron theilen, und um so viel weniger Natron auf die Harnsäure kommt, je mehr von den andern Säuren davon in Beschlag genommen wird, daher kommt es denn auch, dafs durch Zusatz von Mineral- oder andern Säuren sehr häufig Harnsäure aus dem Harn gefällt wird, und dafs ein durch Harnsäure molkig getrübter Harn häufig eine weit stärker saure Reaction besitzt, wie normaler Harn.

Wenn man sich nun erinnert, dafs durch den Genufs von citronensaurem Alkali (Gilbert Blanc), durch neutrales, weinsaures Kali, Weinstein, Seignettesalz, Boraxweinstein, essigsaures Kali und Natron der Harn alkalisch wird durch einen Gehalt an kohlensaurem Alkali, dafs nach dem Genufs von Früchten, Kirschen, Erdbeeren, in so fern sie pflanzensaure Alkalien enthalten, der Harn die nämliche Beschaffenheit zeigt (Wöhler), so ist klar, dafs die saure Reaction des gesunden Harns rein zufällig ist, dafs ein neutraler oder alkalisch reagi-

render Harn kein Anzeichen eines krankhaften Körperzustandes abgeben kann.

Alle vegetabilischen Nahrungsmittel, Knollen, Wurzeln und Blätter, die Kartoffeln, Rüben, die grünen Gemüse, enthalten ohne Ausnahme pflanzensaure Alkalien; die Kartoffeln z. B. citronensaures-, die Rüben weinsaures- und oxalsaures Alkali etc.; alle diese Pflanzentheile geben nach dem Einäschern eine mehr oder weniger stark alkalische Asche, deren Basen als pflanzensaure Salze in der lebenden Pflanze enthalten waren.

Es ist nun klar, dafs durch Zusatz dieser Vegetabilien zur Fleischkost, zum Brod und den aus Mehl bereiteten Speisen, die Beschaffenheit des Urins durchaus geändert werden mufs; denn die pflanzensauren Alkalien dieser Vegetabilien gelangen in der Form von kohlensauren Alkalien in den Harn, wo sie, wie diefs nicht anders seyn kann, die vorhandenen Säuren, welcher Art sie auch seyn mögen, neutralisiren müssen. In einem gewissen Verhältnifs genossen, machen sie den Harn neutral, in einer gröfseren Menge alkalisch.

In diesem Zustande befindet sich der Harn aller Thiere, welche von Vegetabilien, von Gras, Kräutern, Wurzeln etc. leben. Der Harn des Pferdes, der Kuh, des Schafs, des Kameels, Kaninchens, Meerschweinchens, Esels etc., ist alkalisch, er enthält kohlensaures Alkali, Säuren bewirken darin ein lebhaftes Aufbraufsen.

Die saure, neutrale oder alkalische Reaction des Harns gesunder Individuen, hängt nicht von einer Verschiedenheit des Verdauungs-, Respirations- oder Secretionsprocesses in den verschiedenen Thierklassen, sondern von den Nahrungsmitteln und den durch sie zugeführten alkalischen Basen ab. Ist die Menge derselben hinreichend, um die in dem Organismus gebildeten oder zugeführten Säuren zu neutralisiren, so ist er neutral, ist die Menge derselben gröfser, so reagirt er alkalisch, in allen diesen Fällen besitzt er die den genossenen Nahrungsmitteln zukommende, normale Beschaffenheit.

Die in dem Harne enthaltenen unorganischen Basen und Salze waren bis auf die in dem Organismus hinzukommende Schwefelsäure Bestandtheile der Nahrung, die Menge derselben im Harn ist abhängig von ihrer Menge in der Nahrung. Die in 24 Stunden durch den Harn entleerten, unorganischen Basen und Säuren, müssen bei erwachsenen Individuen gleich seyn an Quantität den in derselben Zeit durch den Mund aufgenommenen.

Es ergiebt sich hieraus von selbst, dafs die Analyse des Harns, in Beziehung auf diese Stoffe, wenn sie ohne Rücksicht auf die durch den Mund eingeführten, unorganischen Salze, Säuren und Basen aufgestellt wird, nicht das Geringste lehrt und zu keiner Art von physiologischen oder pathologischen Schlüssen berechtigt, dafs wir aus dem Aschengehalt der Nahrung ganz sicher die Bestandtheile des Harns festzusetzen vermögen, und dafs, wenn diese bekannt und ermittelt sind, dann erst die Analyse des Harns uns genauen Aufschlufs über die in Krankheitsprocessen hinzugekommenen, unorganischen Materien zu geben vermag; diefs ist wenigstens der Weg der quantitativen Untersuchungsmethode.

Wenn wir nun jetzt zu dem oben ausgesprochenen Satz zurückkehren, dafs der Harn die löslichen Aschenbestandtheile der Nahrung, die Faeces die unlöslichen enthalten, so läfst sich aus der Kenntnifs beider im Voraus bestimmen, in welchem Harn sich lösliche, phosphorsaure Alkalien vorfinden, oder in welchem sie fehlen müssen. Die Asche aller Samen, des Fleisches und Blutes enthält eine gewisse Menge löslicher und unlöslicher phosphorsaurer Salze, die Asche der Vegetabilien enthält kein freies phosphorsaures Alkali, sondern nur unlösliche, phosphorsaure Salze. Diese Pflanzenaschen enthalten weit mehr Kalk und Bittererde, als zur Neutralisation der darin vorhandenen Phosphorsäure erforderlich ist. Daher kommt es denn, dafs wenn wir eine Pflanze mit ihrem Samen zu Asche verbrennen

und diese Asche auslaugen, dafs wir in der Flüssigkeit keine phosphorsauren Salze mehr finden, obwohl sie die Samenasche, für sich ausgelaugt, in Menge abgiebt, weil der Kalk und die Bittererde in den Blättern und dem Stroh mit der Phosphorsäure der löslichen, phosphorsauren Alkalien, eine unauflösliche Verbindung eingeht und sie in dieser Form aus der Flüssigkeit hinweggenommen wird.

Man wird jetzt leicht einsehen, warum die phosphorsauren Alkalien in dem Harn der grasfressenden Thiere fehlen, warum sie in gewissen Fällen darin gefunden werden können. Wenn die Nahrung derselben keine löslichen, phosphorsauren Salze enthält, so kann sie auch der Harn nicht enthalten, setzen wir der Nahrung Körnerfrüchte zu, so mufs bei einem gewissen Verhältnifs das phosphorsaure Alkali derselben in dem Harn nachweisbar seyn.

Man sieht leicht ein, dafs auch die löslichen, phosphorsauren Salze im Harne des Menschen rein zufällige Bestandtheile desselben sind, dafs durch einfache Zumischung von Kalk oder Bittererde zu den Speisen, indem wir ihre Zusammensetzung in Hinsicht auf diese Salze der Nahrung grasfressender Thiere ähnlich machen, die Beschaffenheit des Harns geändert werden mufs.

Die Kenntnifs des Einflusses, den die Alkalien, den die Bittererde und der Kalk oder die Säuren auf die Eigenschaften des Harns, oder wenn man will, auf den Secretionsprocefs der Nieren im gesunden Körper ausüben, ist für Hebung krankhafter Zustände von der gröfsten Wichtigkeit, ja ich glaube, dafs nur noch eine kleine Anzahl sicherer und guter Beobachtungen dazu gehört, um für die in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Heilmittel eine ganz feste Regel aufzustellen.

Das kohlensaure Alkali in dem Harn der kräuterfressenden Thiere wird durch die Nieren von dem Blute geschieden, es gelangt aus dem Blute in den Harn; es ist demnach gewifs, dafs

wir dieses Alkali in demselben Zustande in dem Blute finden müssen, wenn wir das Blut eine oder einige Stunden nach genossener Nahrung der Untersuchung unterwerfen, dafs zu andern Perioden des Tages das freie Alkali in der Asche völlig fehlen kann. Aber das freie Alkali gehört nicht zur Vermittelung des Lebensprocesses im Thierkörper, oder wenn es hierzu nöthig ist, so kann die ihm zukommende Rolle von den zwei- und dreibasischen, phosphorsauren Alkalien mit ganz gleichem Effecte übernommen werden.

Weitere Versuche werden darthun, ob die Blutbildung unbedingt an die Gegenwart der phosphorsauren Alkalien gebunden ist, sie müssen zeigen, ob schwache Lösungen von phosphorsauren Alkalien nicht die besten Lösungsmittel für die in der Harnblase abgesetzte Harnsäure abgeben werden, so wie den Einflufs den an Schwefel reiche Nahrungsmittel (Senf z. B.) in Folge der Bildung von Schwefelsäure, auf die Abscheidung von Harnsäure in der Blase ausüben.

Jedenfalls können wir mit Sicherheit durch eine gut gewählte Diät die Beschaffenheit des Harns nach unserem Willen ändern, wir können ihn ohne Nachtheile für die Gesundheit durch Pflanzenkost lange Zeit hindurch alkalisch erhalten, und diefs ist sicher die erste Bedingung um, wie diefs bei den grasfressenden Thieren geschieht, die Bildung der Harnsäure gänzlich zu verhüten. Durch ihre Verbindung mit einer alkalischen Basis mufs die Harnsäure im Organismus mit derselben Leichtigkeit, wie andere organischen Säuren in ihre letzten Oxydationsproducte zerfallen, wenn der Arzt in der Nahrung Stoffe ausschliefst, die, wie Wein oder Fett, den Sauerstoff in Beschlag nehmen, der zur Ueberführung der Harnsäure in Kohlensäure und Harnstoff nöthig ist.

In ganz ähnlicher Weise mufs, was das Vorkommen der Salzsäure im Magensafte betrifft, berücksichtigt werden, dafs in den

Speisen, im natürlichen Zustande, die alkalischen Basen, Natron, Kali, Kalk, Bittererde stets in der Form von Salzen, also in Verbindung mit Phosphorsäure oder organischen Säuren enthalten sind. Wenn demnach im Verdauungsprocefs durch den secernirten Magensaft Salzsäure hinzugeführt wird, so beschränkt sich die erste Wirkung derselben auf die Zersetzung dieser Salze; dem phosphorsauren Kalk wird durch die Salzsäure Kalk, dem phosphorsauren Kali oder Natron, Natron oder Kali entzogen; es wird Chlorcalcium oder Chlornatrium auf der einen Seite und auf der andern saures, phosphorsaures Natron oder saurer, phosphorsaurer Kalk gebildet, oder es wird durch die Zerlegung der pflanzensauren Salze in der Nahrnng, Essigsäure, Weinsäure oder Citronensäure in Freiheit gesetzt. Während also die Untersuchung des Magensaftes freie Salzsäure darin erkennen läfst, wird in einem gewissen Stadium der Verdauung, je nach der Qualität der Speise, der Speisebrei saure, phosphorsaure Salze oder freie Pflanzensäure enthalten, und dann erst, wenn der Zuflufs des Magensaftes fortdauert und die Salzsäure an Menge zunimmt, wird sie in freiem Zustande durch die Analyse nachweisbar seyn. Der aus dem nicht mit Speise angefüllten Magen genommene Magensaft enthält nach allen darüber angestellten Untersuchungen stets freie Salzsäure.

Was den Gehalt des Harns an den eigentlichen, organischen Bestandtheilen betrifft, so habe ich mich über den Ursprung des Harnstoffs und der Harnsäure in meiner, auf Physiologie und Pathologie angewendeten Chemie weitläufig ausgesprochen, und ich will hier nur einige Worte über das Vorkommen des Ammoniaks im Harn hinzufügen.

Das Ammoniak ist ein Product der Fäulnifs stickstoffhaltiger Materien, und dürfte als solches nur ein zufälliger Bestandtheil des gesunden Thierkörpers oder seiner Secrete seyn. In Folge von Vorgängen, welche unabhängig von dem Lebensprocefs sich

im Organismus vollenden, können natürlicher Weise alle Flüssigkeiten im Körper reich an Ammoniak oder Ammoniaksalzen werden. Der gesunde Harn enthält nur sehr kleine oder sehr zweifelhafte Spuren von fertig gebildetem Ammoniak, welche wahrscheinlich schon in der Nahrung sich befinden. Der frische Harn entwickelt mit Alkalien Ammoniak, allein er giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, und die Krystalle, die sich über Nacht in dieser Mischung niederschlagen, zeigten in Versuchen, welche Dr. Schlofsberger in dem hiesigen Laboratorium anstellte, alle Eigenschaften des Kaliumplatinchlorids. Die in dem Organismus in gewöhnlichem Zustande sich bildende Ammoniakmenge ist ebenfalls sehr klein, denn sie reicht nicht einmal hin, um die Säure zu neutralisiren, von welcher in dem Harn und Speichel die saure Reaction herrührt. In dem Harn grasfressender Thiere, welcher fixe kohlensaure Alkalien enthält, kann kein Ammoniaksalz angenommen werden.

Das kohlensaure Ammoniak, welches von Chevreul als Bestandtheil des Kameelharns aufgefunden wurde, ist entweder durch Fäulnifs gebildet oder ein zufälliger Bestandtheil desselben, da das kohlensaure Ammoniak flüchtig ist und durch Haut und Lunge einen weit kürzeren Weg zum Austreten aus dem Körper finden mufs.

Versuche zur Fesstellung des Ammoniakgehaltes in dem Harn gesunder Individuen, können für die Beurtheilung pathologischer Zustände von Wichtigkeit werden, denn in Fiebern und anderen Krankheiten nimmt der Ammoniakgehalt des Harns sehr beträchtlich zu, es ist denkbar, dafs wir durch die Analysen des Harns ein Maas für die vorsichgehenden Veränderungen in dem steigenden oder abnehmenden Ammoniakgehalt erhalten können. Die in dem Harn selten fehlenden Kalisalze, so wie das Ammoniak, was durch Einwirkung des Platinchlorids auf die organischen Bestandtheile des Harns gebildet wird, machen zu

solchen Bestimmungen dieses Reagens unsicher; die Bittererdesalze dürften diesem Zwecke besser entsprechen; die damit gemachten Bestimmungen stehen denen mit Platinchlorid nach, allein sie sind für die Vergleichung genau genug.

Chemische Untersuchung der Rhabarberwurzel;

von Dr. *J. Schlossberger* und Dr. *O. Doepping.*

Literatur.

Trommsdorf, Journal der Pharmacie III, 1. p. 106. — Schrader, Berl. Jahrbücher 1807, p. 123. — Pfaff, Syst. der Mat. med. III, p. 23, u. VI, p. 308. — Henry, Trommsdorf Journal XXIV, 2. p. 88. — Hornemann, Berl. Jahrb. 1822. p. 252. — Meifsner, Trommsdorf's n. J. VI, 1. p. 295. — Runge, Materialien zur Phytologie, 2te Liefer. p. 217. — Peretti, Journ. d. Pharmac. XIV, p. 536. — Ridolphi, Schweiggers Journ. XXXII, p. 490. — Nani, Biblioth. univ. XXXIII, p. 232. — Carpenter, Kastn. Arch. VIII, p. 294. — Vaudin, Ann. de Chim. XXXIV, p. 199. — Buchner u. Herberger, Repertor. 1831 p. 337. — Geiger, Annal. d. Pharm. Bd. VIII, p. 47. — Geiger, Annal. d. Pharm. Bd. IX, p. 91. — Brandes, Annal. d. Pharm. Bd. IX, p. 85. — Jonas, Archiv der Pharm. IIte Reihe, Bd. IX, p. 245. — Dulk, Arch. d. Pharm., IIte Reihe, Bd. XVII, p. 26. — Brandes u. Leber, Archiv d. Pharm., IIte Reihe Bd. XVII p. 42. — Henry, Pharm. Centralbl. 1836 p. 631.

Gegen 20 einzelne Arbeiten, zum Theil sehr tüchtiger Chemiker über einen und denselben Gegenstand, und doch eine einigermafsen aufklärende Untersuchung kaum angedeutet! So ruft man verwundert aus, wenn man die Literatur über *die chemische Natur der Rhabarber* überblickt, wie sie sich seit Jahrzehnten anhäuft, ohne zu irgend einem, auch nur sehr

mäfsigen Ansprüchen ächter Wissenschaft genügenden Resultate geführt zu haben.

Scheint es doch, als ob unser Gegenstand mit zu denjenigen Materien gehöre, bei welchen gerade die Masse des darüber Geschriebenen den noch sehr unbefriedigenden Zustand unserer Kenntnisse darin recht klar ausspricht. Je weniger eigenthümliche, halbwegs schärfer charakterisirte Stoffe dargestellt wurden, desto mehr neue Namen wurden geschaffen; der eine beschenkte uns mit einem Rhein, der andere mit einem Rheumin oder Rhabarberin, oder Rhabarberstoff, oder Rhabarberbitter und sofort, kurz überall viel Namengepränge und wenige genau ermittelte Thatsachen.

Dieser so sehr lückenhafte Zustand unserer Kenntnisse eines der wichtigsten und vielgebrauchtesten Arzneimittel auf der einen, und die gütige Aufforderung des Hrn. Prof. Liebig auf der andern Seite, bewogen uns, den vielbearbeiteten Gegenstand auf's Neue einer möglichst umfassenden Untersuchung zu unterwerfen, welche wir im Winter 1843 im Laboratorium zu Giefsen ausführten. Ehe wir aber die Resultate derselben mittheilen, möge eine gedrängte historische Skizze der bisherigen Arbeiten über Rhabarber vorangehen, theils um als Beleg zu dienen für unseren Ausspruch über die grofsen Mängel der jetzigen chemischen Kenntnisse dieser wichtigen Wurzel, theils aber auch, um für unsere Arbeit, bei der wir Zeit und Mühe nicht sparten, Nachsicht zu erlangen in den Augen strenger Kritiker, indem wohl Nichts deutlicher für die Schwierigkeiten einer derartigen Untersuchung sprechen dürfte, als gerade eine solche Masse von Literatur.

Folgende Rubriken mögen dazu dienen, um in das Chaos von Angaben auch nur einige Ordnung und Uebersichtlichkeit zu bringen:

A. Arbeiten, deren vorzüglichstes Bestreben es war, *einen*

oder *mehrere der Rhabarber eigenthümliche* Substanzen herauszufinden, womit sich der Natur der Sache gemäfs fast immer das Bemühen vereinigte, den *arzneilich wirksamen* Stoff derselben in möglichst *reiner* und *concentrirter* Form darzustellen. Die grofse Mehrzahl der im Beginne citirten Arbeiten hat diese Tendenz, und wir glauben, sie nach den aufserordentlich wechselnden, vagen und oft widersprechenden Angaben, die sie enthalten, zweckmäfsig wieder in 5 Unterabtheilungen gruppiren zu können.

1) *Gemenge*, die für das *isolirte*, chemisch- und arzneilich-wichtige Princip der Rhabarber *angesehen* wurden.

Wie durch ein besonderes Verhängnifs, das durch die ganze Reihe von Untersuchungen über Rhabarber, von den ersten bis zu den allerneuesten Analysen, sich hinzieht, sehen wir (fast alljährlich) unter allen aus Rheum und Rhabarber bildbaren Namen, guten und schlechten Klangs, eine Masse von Substanzen als *eigenthümliche* beschrieben, die, sowie ein neuer Chemiker die früheren Angaben prüfte, sich als *Gemenge* verschiedener Stoffe herausstellten. Die Arbeit des nächsten Jahres hob auf diese Art sehr oft die des vorangehenden wieder auf, oder modificirte sie wenigstens wesentlich.

Um nun zu den einzelnen Abhandlungen zu gelangen, die wir hierher rechnen zu können glauben, so beginnen wir mit dem Rhabarberstoff von Trommsdorff und dem Rhabarberbitter von Pfaff, Stoffe, die sie aus dem abgedampften, wässerigen Auszug mit Weingeist extrahirten und als dunkelbraune Massen von widrigem Geruch und eckelhaftem, bitterem Geschmacke schilderten. Schon Peretti wies darin Harz und Farbestoff (wohl durch Vermittelung von Extractivstoff auch in einiger Quantität in Wasser löslich) nach, einen Nachweis, den Buchner und Herberger dahin vervollständigten, dafs in Pfaff's Rhabarberbitter Harz, eigentliches Rhabarberin, Schleimzucker, Extractivstoff u. s. w.

vorhanden seyen. Diesem Versuche folgte Henry, der in umgekehrter Weise wie jene, zuerst mit Weingeist auszog und das weingeistige Extract mit Wasser zu reinigen versuchte; sein so erhaltenes Rhabarberin unterscheidet sich demgemäfs durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser von demjenigen, welches Pfaff beschrieb. Jedenfalls ist schon nach den von Henry selbst angegebenen Reactionen die Reinheit seiner Substanz mehr als zweifelhaft, und besonders nach Hornemann und Buchner's Versuchen, ist ihre Verunreinigung mit Gerbsäure, Harzen u. s. w. factisch. Hornemann gelang es nämlich, später durch Aether aus Pfaff's sogenanntem Rhabarberbitter eine gelbe Substanz darzustellen, die er *Rheumin* nannte, und auf welche wir bei Abtheilung 4 wieder werden zu sprechen kommen. — 1834 stellten Buchner und Herberger in einer vergleichenden Untersuchung der rad. rhei und rad. lapathi ein Gemenge von Stoffen als Rhabarberbitter auf, das sie aus dem mit Aether extrahirten Rückstand der Wurzel mit absolutem Alkohol erhalten haben wollen, und das jedenfalls ein Gemisch von Harzen, Farbstoff, Extractivstoff seyn mufs. Das Mangelhafte der früheren Versuche einsehend, führten nachher Geiger und Brandes eine Untersuchung aus, die zwar, da sie den Farbestoff des Rhabarbers als den wesentlichsten Bestandtheil hervorzuheben sucht, unter unsere Nummer 4 subsumirt werden mufs, doch aber auch hier insofern nicht ausgelassen werden darf, als sie theilweise die Vorbereitung zu der Dulk'schen Arbeit bildet. Das von Dulk in der später genauer zu würdigenden, von uns selbst stricte nach der Vorschrift versuchten Methode erhaltene Rheïn, scheint uns jedenfalls ein Gemenge von Farbestoff, Harzen und Extractivstoff, und mag daher die Reihe der als isolirter Stoffe beschriebenen Gemenge als letzte ausführliche Arbeit über unseren Gegenstand beschliefsen.

2) Angaben, die das eigenthümliche (chemische und phar-

makodynamische) Princip der Rhabarber in einer *organischen Basis* suchten. Dieses Bemühen folgte natürlich aus der durch Sertürners schöne Entdeckungen eingeleiteten Jagd, nach Alkaloiden, und so wollen denn wirklich Ridolfi, Nani u. A. eine derartige Salzbasis auch in der Rhabarber gefunden haben. Ridolfi z. B. schreibt vor, den weingeistigen Auszug der Rhabarber mit Bleizucker zu fällen, das Filtrat vom Blei durch Schwefelwasserstoff zu reinigen, dann mit Bittererde zu kochen, einzudampfen und den Rückstand mit Aether auszuziehen, der das Rheumalkaloid mit etwas Pigment aufnehme. Andere Methoden zur Gewinnung der vermeintlichen Salzbasen von Nani, Runge, Carpenter vorgeschlagen, glauben wir ganz übergehen zu dürfen, da alle spätere Untersuchungen, in Bezug auf das Auffinden einer organischen Base, darin ein durchaus negatives Resultat gaben, und die von den angeführten Chemikern beschriebenen Alkaloide als nichts denn als Gemenge von verschiedenen näheren Rhabarber-Bestandtheilen auswiesen.

3) Arbeiten, die die Rhabarber vorzugsweise durch eine *eigenthümliche Säure* characterisirt finden wollten. Hierin sprach das erste Wort Runge in seiner Phytologie, aber schon Pfaff erwies seine Angabe als ungenau. Später trat Brandes mit seiner *Rhabarbersäure* auf, bei deren Beschreibung und Elementaranalyse aber er offenbar ein der Rhabarber eigenthümliches, später zu schilderndes Harz mit dem Rhabarbergelb zusammenwirft, wie denn eine kritische Vergleichung seiner zu verschiedenen Zeiten über Rheum gelieferten Aufsätze recht deutlich die crasse Verwirrung bezeichnet, in der man sich zu dieser Zeit, niedergedrückt durch das Gewicht leerer Namen und Synonyme bewegte. So unterscheidet Brandes das einemal seine Rhabarbersäure wesentlich von dem Rheïn von Dulk, indem er erstere als das Oxydationsproduct der letzteren anführt, während er an anderen Stellen Rhabarbersäure, Rheïn und Rhabarbergelb als

identisch nimmt und auch wirklich seine Schilderung der Reactionen der Rhabarbersäure mit denen des Rhabarbergelbs völlig zusammenfallen. Was den *sauren* Character des Rhabarbergelbs anbelangt, so werden wir im Verfolge unserer Arbeit weitläufig darauf zurückkommen müssen und können also hier die Worte sparen.

4) Wieder Andere suchten den wichtigsten Bestandtheil der Rhabarber in ihrem gelben *Pigment.* Weniger Brandes, der dieses übrigens mit seiner Rhabarbersäure an einigen Stellen identificirt, besonders aber Geiger, der in dem Rheumin Hornemann's, nur den durch etwas Fett oder Wachs verunreinigten Rhabarberfarbstoff erkennend, auf einen Versuch an einem Vogel gestützt, das Rhabarbergelb (oder nach ihm Rhabarberin) für den wirksamen Stoff der Rhabarber entschieden erklärt; dann Jonas, der die Angaben von Brandes und Geiger zu bekräftigen sich bemühte. Dulk glaubt, dafs dieser Farbstoff aus seinem Rheïn durch eine Veränderung hervorgehe, die durch die Veränderungen, welche die Extractivstoffe und Farbstoffe an der Luft etc. erleiden, vollständig (?) erklärt werde.

Was das Rheïn von Vaudin anbetrifft, so sind die Stimmen darüber getheilt, ob es als dem ächten Rhabarbergelb ebenbürtig anzusehen, oder als durch die lange Einwirkung der Salpetersäure etwas verändertes Pigment zu betrachten sey; für letztere Ansicht sprechen allerdings mehrere Abweichungen in seinem Verhalten, z. B. dafs es sich in Weingeist mit karmoisinrother Farbe löst, durch Alkalien blofs rosenroth gefärbt wird. Auch das von Geiger nach seiner vierten Methode durch viermonatliche Digestion der Rhabarber mit Salpetersäure etc. erhaltene sog. Rheïn möchte demnach als ein verändertes Rhabarbergelb, als ein Oxydationsproduct etc., wie schon Dulk vermuthet, anzusehen seyn.

Wir erhielten durch Kochen eines Gemenges der später zu beschreibenden Harze mit Salpetersäure und Zusatz von Wasser

ein gelbes Pulver, das mit Alkalien rothe Verbindungen einging, sich sonst aber von dem Rhabarbergelb mannigfach unterschied, namentlich beim Trocknen wieder zu einer harzartigen, bräunlichen Masse wurde; auch ist der Farbeton seiner rothen Verbindung mit Alkalien von dem der später zu schildernden, durch letztere roth werdenden Rhabarberstoffe deutlich zu unterscheiden.

5. In den *Harzen* suchten das Wesentliche der Rhabarber vorzüglich Peretti und Henry. Doch glauben wir, nach den unten beschriebenen vielfachen Versuchen, dafs weder sie noch irgend ein anderer der angeführten Chemiker die Harze auch nur einigermafsen rein dargestellt haben, eine Aufgabe, die, wie das Studium der Harze überhaupt, und ihre Trennung von einander insbesondere, zu den schwierigen in der Chemie wird gezählt werden können.

B. *Analysen der ganzen Wurzel auf alle ihre näheren Bestandtheile.*

Auch hierin haben wir eine reichliche Schäar von Angaben, aber wie sich schon aus dem bisher Gesagten erwarten läfst, und wie besonders Jeder leicht einsehen wird, der sich selbst schon mit Pflanzenanalysen abgegeben hat, können besonders die quantitativen Resultate je nach der Methode der Analyse nur höchst verschieden ausfallen, wie es die Literatur der bisher gelieferten Angaben auch klar hervortreten läfst. Nur soviel bemerken wir, dafs die Quantität des später als Chrysophansäure zu beschreibenden Farbestoffs immer nur sehr gering, dagegen die Menge der Harze als reichlich angegeben werden kann. Wen aber die Angaben über die quantitativen Verhältnisse näher interessiren sollten, den verweisen wir auf das Lehrbuch von Berzelius, 3te Aufl. Bd. 7 p. 367 und auf Dulk's Pharmak. boruss. Bd. I, p. 925, wo er solche in heinreichender Menge und Auswahl finden kann.

Nachdem wir nun durch diese historisch-kritische Uebersicht die Schilderung unserer eigenen Untersuchungen gehörig

vorbereitet glauben, beginnen wir mit der Angabe der Ergebnisse unserer *Prüfung* der *neuesten*, von Dulk in seinem eben angeführten Commentar, 4te Auflage, ausführlich beschriebenen *Darstellungsweise* eines sogenannten reinen Rheïns.

Schon im Anfang stiefsen wir auf Schwierigkeiten, welche wenig günstig für die betretene Bahn ausfielen. Die ammoniakalische Lösung der Rhabarber läfst sich schwierig filtriren, und die mit kohlensaurer Baryterde, zur Entfernung der Gerb- und Gallussäure, zu digerirende Flüssigkeit besitzt eine so intensiv dunkle Farbe, dafs die Reaction auf die eben genannten Säuren mit Eisenchloridlösung nicht deutlich hervortritt, so dafs man stets im Zweifel bleibt, ob die Menge des zugegebenen Baryts genügt oder nicht. Allein auch überschüssig zugesetzter kohlensaurer Baryt vermag aus einer Flüssigkeit, die Gerbsäure und Gallussäure enthält, diese Säuren nicht vollständig zu entfernen, wie sich dieses leicht durch directen Versuch nachweisen läfst. Digerirt man nämlich eine Flüssigkeit, die beide Säuren enthält, mit kohlensaurem Baryt, so färbt sich bei Ueberschufs des letzteren die Flüssigkeit blau, und mit Eisenoxydlösung versetzt, entsteht eine schwarzgrüne Farbe. Als wir nun den Gang der Dulk'schen Verfahrungsweise genau befolgten, war es bald bemerklich, dafs wir mit keinem reinen Stoffe zu thun hatten; auch trägt die Methode entschieden den Fehler vielfachen Verlustes. Ueberall begegneten uns auf dem betretenen Wege Substanzen von den Eigenschaften, die Dulk treulich angegeben hat, und als Endresultat erhielten wir das Dulk'sche Rheïn von fast ganz derselben Beschaffenheit, wie es Dulk selbst beschreibt. Nur eine vollständige Lösung in Aether und Wasser konnten wir an dieser Materie nicht erlangen, und schon diese Zerfällung durch Lösungsmittel in zwei Partien, spricht gegen die Reinheit derselben; hierzu kommt, dafs die ammoniakalische Lösung derselben auf Zusatz von Säuren zum Theil gefällt wurde, während ein anderer Theil der Substanz mit rothbrauner Farbe gelöst

blieb; dafs ferner unsere eigenen Untersuchungen, wie wir später anführen werden, in der Rhabarber mehrere Harze, einen eigenthümlichen Farbstoff und einen Extractivstoff nachwiesen, die alle in dem nach der Dulk'schen Methode bereiteten Rheïn vorhanden seyn müssen; dieses wird noch bestätigt durch die stark hygroskopischen Eigenschaften der Substanz, sowie dadurch, dafs es uns durchaus nicht gelang, die ganze Masse in spiefsigen Krystallen zu erhalten, während allerdings nach einiger Zeit körnige Massen von der nachher zu beschreibenden Chrysophansäure daraus sich absetzten. In dieser unserer festen Ueberzeugung, dafs das Dulk'sche Rheïn ein Gemenge von Stoffen ist, glaubten wir, dafs eine Elementaranalyse desselben durchaus zu keinem Resultat hätte führen können.

Nach diesem nicht befriedigenden Erfolge der eben beschriebenen Verfahrungsweise entwarfen wir, durch sehr vielfache Versuche belehrt, eine neue Methode der Rhabarberanalyse, die wir namentlich darum wenigstens für den Augenblick für die zweckmäfsigste erachteten, weil sie nicht nach dem Phantome eines Rheïns und Rhabarberins, als ausschliefslichem Träger der wichtigsten chemischen und arzneilichen Wirkungen der Rhabarber, ringend, uns der Reihe nach verschiedene Stoffe kennen, und wenigstens zum Theil auch isoliren lehrt, die gerade in ihrem *eigenthümlichen Zusammenvorkommen* die Rhabarber in beiden angeführten Beziehungen zu charakterisiren scheinen.

Wird pulverisirter Rhabarber mit 60 — 80%igem *Weingeist* übergossen, so färbt sich derselbe intensiv braungelb, indem er eine ansehnliche Menge löslicher Bestandtheile aus derselben aufnimmt. Wird der geistige Auszug nach einiger Digestion stark ausgeprefst und der Rückstand von Neuem mit Weingeist digerirt, so wird dasselbe abermals stark gefärbt; wiederholt man die Operation des Auspressens und Ausziehens oftmals, so bleibt der Rückstand nur schwach gelblich gefärbt zurück und besitzt nicht mehr den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Rhabarber,

selbst nicht, wenn er erwärmt wird, wodurch der eigenthümliche Geruch sonst deutlicher hervortritt. Das weingeistige Extrahiren hat vor dem Ausziehen mit Wasser oder Alkalien den Vortheil, dafs Pectin, Gummi und manche Salze, die, besonders ersteres in der Wurzel in so reicher Menge sich vorfinden, nicht mit in Lösung kommen, indem sonst die gelatinöse Beschaffenheit des Pectins u. s. w. das Auspressen und Filtriren des Auszugs bedeutend erschwert.

Der weingeistige Auszug besitzt den eigenthümlichen Rhabarbergeschmack in hohem Grade, besonders wenn der Weingeist davon abgedunstet worden ist. Der so erhaltene, gelbbraune, zur Extractconsistenz abgedampfte Rückstand des Alkoholauszugs giebt an Wasser einen Theil ab, der andere Theil, der die Eigenschaften eines *Harzgemenges* vollständiger besitzt, bleibt ungelöst.

I. Untersuchung des in *Wasser unlöslichen* Theiles *des weingeistigen Extracts:* derselbe wurde im Wasserbad zur Trockene abgedunstet, in der kleinstmöglichen Menge von *Weingeist* von 80 pCt. gelöst, und diese Lösung so lange mit *Aether* versetzt, als ein Niederschlag entstand.

Der letztere besafs eine graubraune Farbe und flockiges Ansehen; von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit Aether ausgewaschen und zwischen Druckpapier ausgeprefst, war derselbe gelbbraun gefärbt. Von Neuem mit 80%igem Weingeist behandelt, wurde ein Theil (α) davon aufgenommen, während ein anderer β zurückblieb; der Rückstand (β) war sehr wenig löslich in heifsem Weingeist, Aether, kaltem und heifsem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Kali mit brauner Farbe, und wurde daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Wir suchten denselben durch Lösung in Kali, Ausfällen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser, bis keine Schwefelsäure durch Baryt mehr nachzuweisen war, zu reinigen. Seine übereinstimmende Zusammensetzung mit einem Harz der Rhabarber,

auf das wir sogleich kommen werden, und seine Aehnlichkeit mit den unter dem Namen von *Apothema* begriffenen, zum Theil moderartigen Stoffen, bewogen uns, dasselbe *Aporetin* der Rhabarber (Product oder Absatz aus dem Harz der Rhabarber) zu nennen. Es ist durch die angeführten Eigenschaften erkenntlich, hat getrocknet eine schwarze, glänzende Farbe, ist leicht pulverisirbar, und zersetzt sich beim Erhitzen auf Platinblech, ohne zu schmelzen. Aus Mangel an Material konnten wir keine seiner Verbindungen untersuchen, und wir sind daher genöthigt, mit der Angabe seiner procentischen Zusammensetzung uns zu begnügen.

0,431 Substanz gaben bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,923	Kohlensäure	—	58,89	C
0,167	Wasser	—	4,35	H
			36,76	O
			100,00.	

Auffallend ist bei dem Aporetin seine fast völlige Unlöslichkeit in Weingeist, nachdem es sich einmal ausgeschieden hat, während es doch früher, vor seiner Fällung durch Aether, in Weingeist gelöst war.

Der von dem Aporetin durch Weingeist getrennte Theil α des durch Aether erzielten Niederschlags gab, getrocknet und zerrieben, ein gelbbraunes Pulver von folgenden Eigenschaften: es ist äufserst schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist und Alkalien, aus letzterer Lösung wieder mit gelber Farbe, fällbar durch Mineralsäuren, in Essigsäure mit gelber Farbe löslich. Seine Verbindungen mit Alkalien sind intensiv rothbraun; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung gelber Dämpfe und unter Verbreitung eines schwach rhabarberähnlichen Geruchs und hinterläfst zuletzt kaum Spuren von Asche. Was die gelben Dämpfe betrifft, die es beim Erhitzen ausstöfst, so schienen sie uns einen Gehalt an der später

zu beschreibenden, eigenthümlichen Säure anzudeuten, allein alle unsere Versuche, letztere davon abzuscheiden, hatten keinen Erfolg. Sein Geschmack zeigte keine Aehnlichkeit mit dem der Rhabarber. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich, und wurde daraus durch Wasser wieder in gelben Flocken gefällt. Die gelbe Farbe, die es in diesem seinem frischgefällten, feuchten Zustande besitzt, liefsen es in vielen der oben angegebenen Abhandlungen mit der Chrysophansäure confundiren, um so mehr, als es auch die Eigenschaft mit letzterer theilt, durch Alkalien eine rothe Färbung anzunehmen, die freilich stark in's braune zieht. Wegen letzteren Verhaltens nennen wir es *Braunharz* der Rhabarber (*Phaeoretin*, von φαιος, rothbraun und ῥητινη, Harz).

Analyse I. Mit Kupferoxyd verbrannt, erhielten wir aus 0,388 bei 100° getrockneter Substanz 0,824 Kohlensäure und 0,173 Wasser.

=	58,40	C
	4,97	H
	36,63	O
	100,00.	

Analyse II. Da mit Kupferoxyd die Verbrennung nur sehr schwierig von Statten ging, wurden noch zwei mit chromsaurem Bleioxyd vorgenommen; Analyse II: 0,373 Substanz gaben jetzt 0,812 Kohlensäure und 173 Wasser.

=	59,86	C
	5,15	H
	34,99	O
	100,00.	

Analyse III. 0,308 Substanz gaben 0,669 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

=	59,73	C
	5,15	H
	35,12	O
	100,00.	

Um einen Anhaltspunkt zur Bestimmung des Atomgewichts des Phaeoretins und der absoluten Anzahl seiner Atome zu erhalten, versuchten wir aus der Ammoniakverbindung des Harzes mit essigsaurem Bleioxyd eine Bleiverbindung darzustellen. Der violettrothe Niederschlag schien sich bei dem Auswaschen mit Wasser und Weingeist beständig zu verändern; doch unternahmen wir die Analyse des bei 100° getrockneten Bleisalzes mit Schwefelsäure.

0,985 des Salzes gaben 0,861 schwefelsaures Bleioxyd, das Atomgewicht der Bleiverbindung würde hiernach seyn:

$$\begin{array}{l} 2161{,}18 \text{ und das des Harzes} = 766{,}68 \\ \underline{1394{,}50} \\ = 766{,}68. \end{array}$$

I. 0,8225 der Bleiverbindung gaben bei 100° getrocknet 0,6605 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

II. 0,6965 gaben bei 100° getrocknet 0,521 Kohlensäure und 0,97 Wasser.

In 100 Theilen also:

nach I.	nach II.
20,22 C	20,57 C
1,66 H	1,54 H
13,59 O	13,36 O
64,53 PbO	64,53 PbO
100,00.	100,00.

Versucht man aus diesen Resultaten und dem Atomgewicht der Bleiverbindung eine Formel für die letztere und für das Harz zu entwickeln, so gelingt dieses nicht durch einen einfachen Ausdruck, welcher zugleich dem Atomgewicht und dem gefundenen Resultat der procentischen Zusammensetzung entspräche, so dafs wir uns genöthigt sehen, die Bleiverbindung des Phaeoretins als eine nicht stöchiometrisch zusammengesetzte zu betrachten, und uns mit der *relativen* Anzahl der Atome zu be-

gnügen, welche der obigen procentischen Zusammensetzung nach am nächsten käme:

$C_{16}\ H_8\ O_7$. Atomgewicht = 2013,42,

woraus sich die procentische Zusammensetzung ergiebt:

60,27	C
4,95	H
34,46	O
100,00.	

Wird die *ätherische* Lösung des Harzes, aus welcher das Aporetin und Phaeoretin ausgeschieden sind, durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand wieder zur Trockene verdunstet, zerrieben, in der kleinst möglichen Menge Weingeist gelöst und abermals mit Aether versetzt, so lange als etwas daraus *niederfällt*, so scheidet sich noch eine Quantität eines in Aether unlöslichen, in Weingeist aber löslichen Harzes ab, welches aber sowohl seiner procentischen Zusammensetzung, als seinen Eigenschaften nach, nicht im Geringsten von dem Phaeoretin verschieden ist.

Die von dieser Beimengung von Phaeoretin auf die eben beschriebene Art befreite und durch Filtration reiner erhaltene, ätherische Flüssigkeit hinterliefs beim Abdestilliren des Aethers einen harzartigen Rückstand, der abgedunstet und zerrieben nochmals mit Aether behandelt wurde, so lange dieser Etwas auflöste. Es blieb hierbei ein schwarzbrauner, körniger Rückstand, und der Aether färbte sich intensiv rothgelb. Der körnige Rückstand liefs, mit einer geringen Menge Alkohol vermischt, den oft erwähnten gelben Körper fallen, auf welchen wir unten zurückkommen werden, während die Mutterlauge gröfstentheils aus Phaeoretin bestand. Der helle Körper wurde durch Umkrystallisation von beigemengtem Harz gereinigt.

Von der intensiv rothgelb gefärbten, ätherischen Lösung wurde durch Destillation der Aether wieder theilweise entfernt,

und der Rückstand in einer Porzellanschaale, welche genau verschlossen werden konnte, der Ruhe überlassen. Schon während des Abdestillirens des Aethers hatten sich an den Wänden des Gefäfses schön gelbe krystallinische Körner abgesetzt; nach einigen Tagen war beinahe die ganze Masse in der Schaale zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Zusatz von ein wenig Aether liefs die Krystalle von ihrer Mutterlauge durch Filtration befreien; sie wurden daher öfters mit letzterem ausgewaschen, in welchem sie im isolirten harzfreien Zustand nur in geringer Quantität löslich waren. Das ätherische Filtrat setzte beim weiteren Stehenlassen wieder einige Krystalle ab.

Nachdem so nach mehrtägigem Stehen keine krystallinische Abscheidung aus der *ätherhaltigen Mutterlauge* mehr erfolgte, wurde die letztere abgedunstet, und zwar zur völligen Trockene, weil sie keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Die hierbei erhaltene Substanz bot wiederum alle Eigenschaften eines *Harzes* dar, wenn überhaupt Löslichkeit in Weingeist, zum Theil in Aether, in Alkalien, Schmelzen beim Erhitzen, Erweichen im heifsem Wasser als charakteristische Eigenschaften der Gruppe der Harze angesehen werden können. Mit Kali und Ammoniak geht dieses in Aether lösliche Harz prachtvoll purpurrothe, in Wasser leicht lösliche Verbindungen ein, wefshalb wir zu dessen Bezeichnung den Namen *Erythroretin*, rothwerdendes Harz der Rhabarber, vorschlagen. Zerrieben stellt es ein gelbes Pulver dar, dessen Farbe der der Rhabarber ähnlich ist, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs die letztere ihre Farbe gröfstentheils diesem Bestandtheile, neben der später zu schildernden Chrysophansäure, verdanke.

Getrocknet löst sich das Erythroretin ziemlich schwierig in Aether und Essigsäure, nicht in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; es ist leicht löslich in Weingeist; aus seinen alkalischen Verbindungen wird es von Säuren in gelben Flocken gefällt, die sich bald zusammenballen. In concentrirter Schwefel-

säure löst es sich in der Kälte mit gesättigt braunrother Farbe, und wird beim Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken präcipitirt. In Wasser löst es sich wie das Phaeoretin in sehr kleiner Quantität, dieses schwach gelb färbend; es scheint uns diese, wenn gleich geringe Löslichkeit in Wasser, durch irgend eine Beimengung veranlafst, die ja, wie wir in neuerer Zeit immer häufiger es kennen lernen, auf die Löslichkeitsverhältnisse mancher Stoffe einen so wesentlich abändernden Einflufs ausüben kann. Auf Platinblech erhitzt, stöfst auch es gelbe Dämpfe aus (vielleicht Rückhalt von der unten geschilderten Chrysophansäure?) und giebt eine schwer verbrennliche Kohle, die fast keine Asche hinterläfst. Sein Geschmack ist sehr unbedeutend. In Ammoniak gelöst, giebt es mit Bleizucker ebenfalls eine violettrothe, in Wasser unlösliche Bleiverbindung. Aber beim Auswaschen veränderte sich der so erhaltene Niederschlag ganz sichtlich durch die Kohlensäure der Luft, indem er sich auf seiner Oberfläche mit einer weifsen Schichte von kohlensaurem Bleioxyd überzog, die sich nach ihrer Entfernung immer wieder erzeugte, so dafs wenig Hoffnung für ein günstiges Resultat zur Bestimmung des Atomgewichts, vorhanden war, was sich auch durch die Erfahrung bestätigte. Als Belege mögen unsere Resultate hier angeführt werden:

1,424 des bei 100° getrockneten Niederschlags gaben 1,341 schwefelsaures Bleioxyd. Hieraus ergiebt sich das Mischungsgewicht der Verbindung zu 2013,03, wenn man voraussetzt, dafs mit 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Erythroretin verbunden sey.

I. 1,392 bei 100° getrocknet gaben 0,966 Kohlensäure
0,195 Wasser.

II. 1,578 gaben 0,813 Kohlensäure
0,161 Wasser.

1)		2)	
16,84	C	16,81	C
1,37	H	1,34	H
12,52	O	12,52	O
69,27	PbO	69,27	PbO
100,00.		100,00.	

Aus obigem Atomgewicht und den Analysen 1) u. 2) berechnet sich nun die absolute Anzahl der Atome

C 4,48
H 2,17
O 2,52.

Diese Bruchtheile von Atomen weisen uns darauf hin, dafs diese Formel zu verdoppeln ist, also auf

9 C 4 H 5 O, 2 PbO,

und dafs demnach das Atomgewicht der Bleiverbindung 4021,53 ist. Berechnet man aus dieser Zahl die procentische Zusammensetzung, so erhält man:

16,97	C
1,24	H
12,43	O
69,35	PbO.
100,00.	

1) 0,3845 Substanz bei 100° getrocknet, gab { 882 Kohlensäure, 187 Wasser.

2) 0,350 „ „ „ „ „ { 801 Kohlensäure, 181 Wasser.

1)		2)	
63,08	C	62,94	C
5,46	H	5,72	H
31,46	O	31,34	O
100,00.		100,00.	

Diese Verhältnisse stimmen so genau zu den gefundenen Werthen, als Versuche dieser Art erwarten lassen. Allein es gelang uns nicht, nach Abzug des Bleioxyds aus dem Mischungsgewicht des Erythroretin eine einfache Beziehung der gelieferten Analysen des nicht an Bleioxyd gebundenen Harzes zu entwickeln, so dafs wir uns genöthigt sahen, auch diese Verbin-

dung des Harzes nicht als eine constante anzusehen; und uns daher mit folgender Formel für die relative Anzahl der Atome in dem Erythroretin begnügen müssen:

$$C_{19}\ H_9\ O_7.\ \text{Atomgewicht} = 2253{,}45.$$

Die aus letzterem *berechnete* procentische Zusammensetzung:

63,96 C
4,98 H
31,06 O
100,00.

Der *gelbe, krystallinisch körnige Körper*, der sich aus der ätherischen Lösung des Harzes zu wiederholten Malen abgeschieden hatte, und den auch schon mehrere andere Chemiker unter den verschiedensten Namen (Rheïn, Rheumin, Rhabarbersäure, Rhabarbergelb etc.) beschrieben hatten, besafs in seinem ganz reinen Zustand folgende Eigenschaften:

Es ist eine schwierig krystallisirende, meist in körnigen Zusammenhäufungen sich ausscheidende, schön und rein gelbe Materie, geschmacklos, ohne Geruch, im Aether selbst beim Kochen nicht leicht löslich, obgleich ihn stark färbend, in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslicher in kochendem Wasser, wobei auch dieses hochgelb gefärbt wird; in heifsem 80%igem Weingeist ziemlich löslich; sehr schwer löslich in Essigsäure und verdünnter Mineralsäure, während ihn Vitriolöl mit prächtig rother Farbe aufnimmt, durch Verdünnen mit Wasser aber wieder in gelben Flocken ausfallen läfst; Alkalien lösen ihn leicht, mit der Farbe der schönsten rothen Dinte, und zwar mit solcher Intensivität, dafs, wie schon Brandes und Geiger bemerkten, dieser Farbstoff eines der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist. Durch concentrirte Salpetersäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen, durch Erhitzen damit zum Theil verändert, was sich durch die veränderte Farbe nach der Uebersättigung mit Ammoniak

zu erkennen gibt. Ganz im Widerspruch mit der Behauptung von Jonas konnten wir nicht finden, dafs Zucker das Auflösungsvermögen des Wassers für diesen Stoff steigere, daher wir auch durch den von ihm vorgeschlagenen Zusatz von Zucker zu den Rhabarbertincturen den von ihm vermutheten Vortheil für nicht erreichbar halten. Wird die Verbindung des gelben Körpers mit Kali zur Trockene verdunstet, so geht die rothe Farbe durch Violett in schönes Blau über, indem sich eine unlösliche blaue Verbindung ausscheidet, die durch Zusatz von Wasser aber ihre frühere rothe Farbe wieder gewinnt. Auf Platinblech erhitzt, verdampft derselbe grofsentheils in gelben Dämpfen, die sich an kalten Objecten zum Theil als gelber Anflug festsetzen; eine Quantität des Körpers wird aber hierbei immer verkohlt.

Eine Lösung dieses Körpers in Alkohol mit weingeistigem Bleiessig versetzt, setzt ein weifses Pulver ab, welches durch Kochen mit Wasser verschwindet, indem sich eine karminrothe Gallerte abscheidet.

Alle diese Reactionen zeigen merkwürdigerweise die gröfste *Uebereinstimmung* mit denen eines Körpers, der vor Kurzem aus einer Untersuchung der *Flechten* von Rochleder und Heldt (diese Annal. 1843 Octbr.) hervorging, und einen der gelben Farbstoffe der Parmelia parietina Spr. (Lichen parietin L.), der bekannten gelben Wandflechte ausmacht, die die Rinde so vieler Aeste und Stämme überzieht. Die genannten Chemiker haben diesen gelben Farbstoff von schwach sauren Eigenschaften recht zweckmäfsig *Chrysophansäure* genannt, ein Name, der sich jetzt besonders dadurch empfiehlt, dafs er nicht die Hinweisung auf das Vegetabil an sich trägt, in welchem er zuerst aufgefunden wurde. Die Elementaranalyse der aus der Rhabarber erhaltenen Chrysophansäure bestätigte vollkommen den Schlufs, den wir schon aus der völligen Uebereinstimmung ihrer Reactionen mit

der Chrysophansäure der Flechten gezogen hatten, so dafs kein Zweifel über ihre Identität mehr übrig bleibt.

I. Chrysophansäure aus der Rhabarber:
0,267 bei 100° getrocknet gaben 0,667 Kohlensäure, 0,102 Wasser;

II. Chrysophansäure aus der Parmelia parietina nach Rochleder und Heldt:

entsprechend:

	I.	II.		
Kohlenstoff	68,69	68,45	—	68,65
Wasserstoff	4,24	4,56	—	4,59
Sauerstoff	27,07	26,99	—	26,76
	100,00.	100,00	—	100,00.

Eine zweite Analyse verunglückte leider in Bezug auf die Kohlensäure; dagegen erhielten wir in ihr von 0,320 Substanz 0,130 Wasser, was 4,51 pC. Wasserstoff entspricht.

Brandes und Leber haben 1839 Analysen der von ihnen sogenannten Rhabarbersäure, die ihrer ganzen Schilderung nach mit unserer Chrysophansäure identisch scheint, bekannt gemacht. Ihre Resultate über die procentische Zusammensetzung differiren in der Angabe des Kohlenstoffgehalts ganz aufserordentlich von den unsrigen, die mit denen von Rochleder und Heldt so sehr übereinstimmen; Brandes erhielt nämlich nur 54 — 55 pC. Kohlenstoff, und giebt dabei an, dafs die Substanz mit Kupferoxyd sehr leicht verbrannt sey.

Wir müssen das directe Gegentheil behaupten, indem wir es ohne Zusatz von chlorsaurem Kali für unmöglich halten, die so kohlenstoffreiche Substanz mit Kupferoxyd vollständig zu verbrennen, weil namentlich immer ein Theil der Säure sich hier-

bei an den oberen Theil der Röhre sublimirt; wir verbrannten daher hier sowie in allen übrigen Fällen, wo nicht das Gegentheil angegeben ist, durch einige den Kohlenstoff zu niedrig angebende Analysen mit Kupferoxyd gewarnt, immer mit chromsaurem Bleioxyd. Selbst wenn wir annehmen, dafs die von Brandes analysirte Rhabarbersäure noch stark mit Harz verunreinigt war, was auch defshalb sehr wahrscheinlich ist, weil er von einer besonderen, uns durchaus nöthig erscheinenden Reinigung derselben kein Wort erwähnt, so bleibt uns der geringe Kohlenstoffgehalt in seinen zwei Elementaranalysen dennoch unerklärlich.

Rochleder und Heldt stellen für die Chrysophansäure die Formel $C_{10}\ H_8\ O_3$ auf, nach welcher sich dieselbe als Naphtalin plus 3 O betrachten liefse. Da auch wir dieselbe procentische Zusammensetzung fanden, so behält natürlich dieser nur die relative Anzahl der Atome bezeichnende Ausdruck auch für unsere Säure dieselbe Gültigkeit.

Eine Atomgewichtsbestimmung der Säure, die Rochleder und Heldt nicht gelingen wollte, mufsten auch wir, aus Mangel an Material, unterlassen, indem die Quantität der aus mehreren Pfunden verschiedener Rhabarbersorten erhaltenen Säure durch mehrere mifslungene Darstellungsversuche sehr gering ausfiel. Was die Namen Rheïn, Rhabarbergelb, Rhabarbersäure und sofort anbetrifft, so glauben wir sie unbedingt dem von Rochleder gewählten nachsetzen zu müssen, um so mehr als uns vorläufige Versuche schliefsen lassen, dafs derselbe Stoff auch in der Wurzel von Rheum rhaponticum und Rumex obtusifolius L. (rad. lapathi der Officinen) sich vorfindet.

Gestützt auf die Eigenschaften der Chrysophansäure und namentlich auf die Festigkeit, mit der ihre Elemente gebunden sind, haben wir eine kürzere Methode ihrer directen Darstellung dadurch zu erreichen gesucht, dafs wir nach Analogie der Ali-

zarinbereitung durch Verkohlen der feingepulverten Rhabarber mit concentrirter Schwefelsäure die selbst diesem mächtigen Agens widerstehende Substanz zu isoliren strebten. Es war dieses schon einmal von Haidlen versucht worden, ohne dafs Etwas über das Resultat in den Journalen verlautet hätte. Unsere Erfolge waren im Ganzen wenig unseren Hoffnungen entsprechend. Wir erhielten zwar bei einer derartigen Verkohlung durch Extraction der Kohle mit Weingeist und Abdestilliren des letzteren eine nicht ganz unbeträchtliche Menge dieser gelben Substanz, aber erstens hing ihr auch bei dieser Bereitungsart eine ziemliche Quantität des Erythroretins an, was sich namentlich beim Trocknen herausstellte, wo sich über den Rand des Pulvers am Uhrglas hin eine klebrige Harzmasse hinaufzog, so dafs wir noch nachträglich genöthigt waren, die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse beider Substanzen in Aether zu ihrer völligen Sonderung zu Hülfe zu nehmen; zweitens aber und hauptsächlich fanden wir es aufserordentlich schwer, auch nur einigermafsen die Quantität des zur vollständigen Verkohlung der Harze u. s. w. gerade nöthigen Vitriolöls im Voraus zu bestimmen, und so fügte es sich, dafs unter drei Verkohlungsversuchen zwei in der Art misglückten, dafs wir aus der mit Wasser ausgewaschenen Kohle zwar noch eine ansehnliche Menge Phaeoretin und Erythroretin, aber keine Chrysophansäure mehr gewinnen konnten; sey es nun, dafs in diesen fehlgeschlagenen Versuchen die Einwirkung des Vitriolöls zu heftig erfolgte, was wir namentlich im zweiten Falle vermuthen, wo ziemlich starke Erhitzung, heftiges Aufbrausen und Geruch nach schwefliger Säure Statt fand, oder aber dafs umgekehrt die Verkohlung nicht weit genug getrieben wurde, oder endlich uns noch unbekannte, modificirende Verhältnisse mit einwirkten.

Ein dritter Darstellungsversuch reiner Chrysophansäure trug noch weniger gute Früchte. Es beruhte derselbe auf dem Ge-

danken, bei der theilweisen Sublimirbarkeit der Säure sie auf dem Wege *trockener Destillation* zu gewinnen. Aber es entwickelten sich bald nachdem eine Quantität Wasser und gelber Dämpfe (von der Säure herrührend) sich gezeigt hatten, brenzliche Producte in solcher Menge, dafs das Destillat wohl viel schwieriger noch zur Erlangung reiner Chrysophansäure hätte verwendet werden können, als selbst die rohe Rhabarber. Der gelbe Theil des Destillats zeigte in mehreren Beziehungen unverkennbar die Reaction von unreiner Chrysophansäure, z. B. gegen Alkalien.

Als letzten Weg, den wir zu einer abgekürzten Gewinnungsweise der Chrysophansäure aus der Rhabarber versuchten, erwähnen wir noch der *unmittelbaren* Extraction mit *Aether* in einem Robiquetschen Deplacirungsapparat. Der Erfolg war auch hier nicht glänzend; wir erhielten allerdings nach mehrtägigem fleifsigem Ausziehen mit Aether eine kleine Menge körniger Chrysophansäure, die aber auch hier, wie natürlich, durch viel beigemengtes Erythroretin verunreinigt war, was ihr sehr hartnäckig anhing. Aufserdem ist diese Methode wenig ergiebig, kostspielig und zeitraubend, indem die Rhabarber durch Aether beinahe gar nicht zu erschöpfen war.

II. *Untersuchung des von Wasser gelösten Theils des weingeistigen Rhabarberextracts.*

Der in Wasser lösliche Theil des weingeistigen Rhabarberextracts stellt nach der Filtration eine klare, bräunlich rothe Flüssigkeit dar, die in hohem Grade den nauseosbitteren Geschmack und Geruch der Rhabarber besitzt. Behandelt man dieselbe mit einem Ueberschufs von Glaubersalz, so scheidet sich aus ihr noch eine reichliche Menge von *Harz* aus, das, wie so oft, durch Vermittelung anderer Materien in Wasser gelöst war; doch konnte die Behandlung mit schwefelsaurem Natron, so oft und lange man auch das Schütteln damit wiederholte, und einen so grofsen

Ueberschufs des Salzes man auch anwandte, eine vollständige Abscheidung des Harzes nicht erzielen; durch einen Zusatz von Schwefelsäure liefs sich nämlich immer noch ein flockiger Absatz von Harz in der Flüssigkeit bewirken. Das so abgeschiedene Harz unterschied sich nach seiner Trennung vom Glaubersalz in Nichts von unserem oben geschilderten Phaeoretin, aufser etwa durch einen Rückhalt von Chrysophansäure und in Aether löslichem Harz (Erythroretin). In der mit Glaubersalz lange geschüttelten Flüssigkeit giebt Eisenchlorid einen bedeutenden, schwarzen Niederschlag, der, da er auch nach Digestion mit thierischer Haut, welche allen *Gerbstoff* abschied, sich noch zeigte, die Anwesenheit der *Gallussäure* neben Gerbsäure erwies. Digerirt man die mit Glaubersalz behandelte Lösung, nachdem sie durch Filtration von dem Salz und dem abgeschiedenen Harze getrennt ist, mit gebrannter Bittererde, verdampft zur Trockene und behandelt mit starkem Weingeist, so färbt sich dieser stark roth; die Lösung ist frei von Gerbsäure und Gallussäure und hinterläfst beim Abdunsten eine rothbraune, gelind bitter, aber nicht nach Rhabarber schmeckende *Extractmasse*, die sich mit grofser Leichtigkeit und vollständig in Wasser löste, und aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes, nach Zusatz von Kali bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst war, schon in der Kälte Kupferoxydul, leicht erkennbar durch die rothe Farbe, in Menge ausschied.

Diese Reaction liefs die Gegenwart von *Zucker*, welchen schon Meifsner und Brandes in der Rhabarber gefunden hatten, mit ziemlicher Sicherheit voraussetzen; zu der Bestätigung dieser Vermuthung wurde ein Theil des Extracts in Wasser gelöst und mit Hefe vermischt; alsobald begann eine lebhafte Gährung und Kohlensäure entwickelte sich in reichlicher Menge. Die Gegenwart von Zucker verhinderte uns, die Extractmasse genauer zu studiren, indem wir auf keine Weise den Zucker

von dem sogenannten *Extractivstoff* vollständig zu sondern vermochten. Die Zerstörung des Zuckers durch Gährung würde ein erwünschtes Mittel geben, wenn nicht durch die Hefe neue Verunreinigungen hineinkommen würden.

Wird gepulverte Rhabarber mit Hefe und Wasser einer gelinden Wärme ausgesetzt, so entwickelt sich sehr bald viele Kohlensäure, indem die Masse durch das entweichende Gas in deutliche Bewegung geräth. Aus dieser Erscheinung allein schon hat man die Anwesenheit von Zucker in der Rhabarber mit Entschiedenheit folgern wollen; allein durch Larroques Entdeckung, dafs Hefe mit Gerbsäure und Wasser in Berührung ebenfalls eine Zersetzung der Säure in Kohlensäure und andere Producte bewirkt, glaubten wir, um die Gegenwart des Zuckers bis zur Evidenz zu erweisen, noch einen anderen Weg einschlagen zu müssen, auf welchem zu unserem Ziel die Gerbsäure kein Hindernifs mehr bilden konnte. Dieses gelang uns durch vorerwähnte Digestion mit Magnesia usta, mit welcher die Gerb- und Gallussäure, sowie die letzten Antheile von Harz eine in Weingeist unlösliche Verbindung eingehen, wenn man vorher die Flüssigkeit mit der Bittererde eindampft, pulvert und mit Weingeist auszieht, und letztern abdestillirt. Fett und Wachs, die in mehreren Analysen angeführt werden, sind als in sehr geringer Menge darin vorhandene Beimengungen nicht unwahrscheinlich, wir hatten aber nirgends Gelegenheit, uns von ihrem wirklichen Vorhandenseyn in der Rhabarber zu überzeugen; vielleicht finden sie sich nicht in allen Sorten von Rhabarber; wir untersuchten theils die beste Sorte moscowitischer Rhabarber, die wir der Güte des Hrn. Prof. Liebig verdankten, theils chinesische aus der Officin des Hrn. Dr. Mettenheimer.

Hingegen fanden wir Stärkmehl und Pectin in reichlicher Menge; den grofsen Gehalt an Pectin hielt Henry in seiner Analyse der Wurzel von Rheum australe für Folge eines der-

selben ungünstigen Klimas (sie war in Frankreich gezogen worden); wir aber erhielten auch in der besten Rhabarbersorte reichliche Gallerten; aus dem bloſsen Anschein aber läſst sich freilich auf die wirkliche Menge nur ganz im Groſsen einigermaſsen ein Schluſs machen.

Da die organische Säure in der Rhabarber, die alle bisherigen Analysen derselben anführen, durch die Einäscherung zerstört wird, suchten wir, ehe wir uns mit den Aschenbestandtheilen der Wurzel abgaben, durch Behandlung derselben mit verdünnter Salzsäure ihre Verbindung aufzunehmen; die Lösung gab, mit Ammoniak neutralisirt, einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Schwefelsäure digerirt wurde; das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, (wo sich noch eine reichliche Menge Gyps und etwas kleesaurer Kalk abschied), gab nach wiederholtem Filtriren mit schwefelsaurer Talkerdelösung reichliche Fällung. Aepfelsäure, die man als Bestandtheil mehrerer Rhabarberarten angegeben liest, konnten wir weder in der salzsauren Lösung, aus welcher durch Ammoniak der oxalsaure Kalk abgeschieden worden, noch in dem Niederschlag entdecken; auch in dem wässerigen Auszug der Rhabarber fanden wir sie nicht, so daſs wir ihre Existenz in der Rhabarber für zufällig zu halten geneigt sind.

Wird Rhabarber eingeäschert, so hinterläſst sie eine sehr bedeutende Quantität Asche, von der durch Behandlung mit Wasser ein nur kleiner Theil gelöst wurde. In der wässerigen Lösung der Asche lassen sich bei gehöriger Concentration Kali und Natron, ersteres durch Platinchlorid, letzteres durch das Löthrohr nachweisen. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche löste sich fast vollständig (mit Hinterlassung von wenig Kieselerde und Sand) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen. Nach dem in Rose's analytischer Chemie angegebenen Verfahren lieſsen sich darin Spuren von Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk

und Bittererde nachweisen. Von unorganischen Säuren fanden sich in der Asche: Schwefelsäure, Salzsäure (Chlor), Phosphorsäure und Kohlensäure. Kupferoxyd, das Buchner darin gefunden haben will, gelang uns nicht aufzuspüren.

Was endlich die Bedeutung der einzelnen von uns aus der Rhabarber dargestellten Substanzen für Physiologie und praktische Medizin anbelangt, so haben wir uns Versuche mit den betreffenden Substanzen an Menschen und Thieren vorbehalten. Die Angaben in der Literatur, die wir hierüber fanden, erscheinen uns so widersprechend und oberflächlich, dafs hier neue, sehr vervielfältigte Versuche als durchaus nothwendig erscheinen. Dulk und Geiger schliefsen jeder aus einem einzigen Versuche auf die Heilkraft des von ihnen dargestellten Rheïns. Geiger machte seinen Versuch an einem Vogel, Dulk aber schliefst auf die Heilkraft seines Rheïns daraus, dafs 2 Gran desselben bei einem Patienten, der an Verstopfung litt, nach 30 Stunden eine reichliche Stuhlausleerung erzielten (Archiv der Pharm. Bd. XVII p. 42). In einem Versuch von Brandes wirkten 6 Gran reinen Rheïns bei einem kräftigen Mann nicht purgirend, erregten aber doch Leibschneiden (!).

Nur so viel scheint entschieden, dafs die Chrysophansäure und das Erythroretin unzersetzt durch das Blutgefäfssystem passiren, indem der Rhabarberfarbstoff in dem Urin von Kranken, die Rhabarber eingenommen, entschieden nachgewiesen worden ist. Tiedemann und Gmelin haben ihn auch in dem Blutserum von Thieren, denen Rhabarber eingegeben worden war, entdeckt, andere weniger zuverlässige Beobachter wollen ihn in der Milch und im Schweifse gefunden haben. Wie es sich mit der Richtigkeit dieser Angaben verhält, können wir jetzt nicht entscheiden.

Fassen wir zum Schlufs unsere hauptsächlichsten Resultate der Uebersichtlichkeit halber in gröfster Kürze zusammen, so lassen sich etwa folgende Sätze aufstellen:

1. Die Rhabarber scheint ihrer chemischen und medikamentösen Natur nach wesentlich ein Gemenge von Harzen, Extractivstoff und Chrysophansäure.

2. Die Chrysophansäure der Parmelia parietina ist identisch mit der reinen, unter den verschiedensten Benennungen meist in unreinem Zustande von den Autoren beschriebenen gelben, krystallinischen Substanz aus der Rhabarber. (Rheïn oder Rhabarberin von Geiger, Rhabarbergelb von Jonas, Rhabarbersäure von Brandes etc.)

3. Harze gehören zu den hauptsächlichen Bestandtheilen der Rhabarber, ob sie gleich von Dulk rein geläugnet werden; sie sind durch Vermittelung anderer Stoffe, so des sogenannten Extractivstoffs u. s. w. zum Theil in Wasser löslich. Wir haben keine Bürgschaft für ihre absolute Reinheit in dem Zustand, in welchem wir sie beschrieben und analysirt haben, wenn wir nicht allenfalls eine Art Beruhigung darin finden wollten, dafs sie z. B. auf verschiedenem Wege erhalten, uns ganz nahe dieselbe procentische Zusammensetzung zeigen, die es wahrscheinlich machen, dafs sie mehr als mechanische Gemenge verschiedener Substanzen sind. Die drei hauptsächlich zu unterscheidenden Harze sind Aporetin, Phaeoretin und Erythroretin; die zwei ersteren scheinen isomer, alle drei aber unterscheiden sich unter einander hauptsächlich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse.

4. Es scheinen Geschmack (Geruch), Verhalten zu chemischen Agentien, und die Heilkraft der Rhabarber *wesentlich von dem Zusammenwirken der Harze, des Farbtoffs, der extractivartigen Materien*, vielleicht auch in untergeordnetem Grade von der Gerb- und Gallussäure, dem Zucker, Pectin und den reichlichen Kalksalzen bedingt zu werden.

Untersuchung der Kaffebohnen;
von Dr. *F. Rochleder.*

Die Kenntnifs der Zusammensetzung derjenigen Stoffe, die allgemein als Nahrungsmittel dienen, ist in neuerer Zeit für die Wissenschaft von besonderem Interesse geworden, seit die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf den Procefs der Ernährung durch die von Liebig hierüber aufgestellten Ansichten hingelenkt, und so eine zahlreiche Menge von Forschungen angeregt wurde, deren Ergebnifs zusammengenommen die Grundlage dieses, für die Physiologie so wichtigen Abschnittes bilden werden.

Ein wässeriges Infusum der gerösteten Kaffebohnen wird in beinahe allen Ländern als Getränk angewendet, und der Verbrauch ist so grofs, dafs er für Europa allein mehr als zwei Millionen Centner beträgt.

Die Fragen, ob der Kaffe ein Nahrungsmittel sey, oder ob ihm blofs medicinische Wirksamkeit zukomme, und von welchen Bestandtheilen diese herrühren, wurden oft angeregt, es versteht sich aber von selbst, dafs diese Fragen nicht genügend beantwortet werden konnten, so lange die Bestándtheile des Kaffe's nicht gekannt sind.

Bevor es möglich ist, mit einigem Erfolge, die chemische Natur dieses Getränkes zu erforschen, mufs eine genaue Untersuchung der rohen Kaffebohnen uns mit den in ihnen enthaltenen Stoffen bekannt machen; diese Untersuchung mufs die Grundlage und den Ausgangspunkt für die Erforschung der durch das Rösten veränderten Substanzen abgeben.

Von allen den verschiedenen, in den rohen Kaffebohnen enthaltenen Stoffen, ist mit Ausnahme des Kaffeïns nicht einer näher gekannt, obwohl die Untersuchung der Kaffebohnen schon oft Gegenstand chemischer Arbeiten war.

Die ausgezeichnete Neigung des Kaffeïns, krystallinische Form anzunehmen, die Leichtigkeit, womit es von den übrigen Stoffen getrennt werden kann, so wie die Beständigkeit, womit es der Einwirkung, selbst energischer Reagentien widersteht, sind als Grund anzusehen, warum gerade dieser Stoff seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach schon lange genau gekannt ist, obwohl er in verhältnifsmäfsig so geringer Menge in den Kaffebohnen enthalten ist.

Ich gehe nun zur Beschreibung der in den rohen Kaffebohnen enthaltenen Stoffe über, und werde sie in der Ordnung abhandeln, in welcher sie sich bei der Untersuchung ergaben.

I. *Pflanzenfaser.*

Die Kaffebohnen bestehen dem gröfsten Theile ihres Gewichtes nach aus einer harten, elastischen, hornartigen Substanz, in welcher die übrigen Stoffe gleichsam eingetragen sind. Werden diese durch die geeigneten Lösungsmittel entfernt, so bleibt die unlösliche Pflanzenfaser zurück.

Um sie im Zustande der Reinheit zu erhalten, wurden Kaffebohnen gepulvert, was nur durch wiederholtes Zerstofsen nach mehrwöchentlichem Trocknen bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur zu bewerkstelligen ist, durch Schlemmen mit Aether der feinste Theil von dem gröberen getrennt, und mit Aether, Alkohol und Wasser so lange nach einander ausgekocht, als diese beim Verdampfen einen Rückstand liefsen. Hierauf wurde die Pflanzenfaser mit schwacher Kalilauge und dann mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, als diese Lösungsmittel etwas aufnahmen und durch Auskochen mit erneuten Mengen Wasser die Reinigung vollendet.

Die Pflanzenfaser ist durch die Behandlung mit Alkali und Salzsäure aufgequollen, und läfst sich mit wenig Wasser in einem Achatmörser zu einem dem Stärkekleister ähnlichen Brei zerreiben, der, mit Wasser angerührt, diesem eine schleimige Beschaf-

fenheit ertheilt, und sich nur äufserst langsam daraus in weifsen Flocken absetzt.

Diese breiartige Masse wird mit wasserfreiem Weingeist übergossen und zum Kochen erwärmt, wodurch ihr Volumen in dem Grade abnimmt, als ihr das Wasser durch den Alkohol entzogen wird. Vom Alkohol abfiltrirt und getrocknet, stellt die Pflanzenfaser der Kaffebohnen ein weifses, schwach grauliches, geruch- und geschmackloses Pulver dar, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, in verdünnten Lösungen der Alkalien und Säuren. Bei der trocknen Destillation hinterläfst sie eine schwer verbrennliche Kohle, während Essigsäure und die übrigen Producte der trockenen Destillation des Holzes übergehen.

Durch 36stündiges Kochen mit mäfsig starker Schwefelsäure, liefs sich dieselbe nicht in Zucker überführen, löste sich aber theilweise mit dunkler Farbe, die Lösung wurde durch Wasser gefällt.

Beim Rösten entsteht kein anderer Geruch, als der, den auch Holz unter denselben Umständen giebt. Wenn Schrader angiebt, dafs der von allem Löslichen befreite, hornartige Faserstoff beim Rösten den eigenthümlichen Geruch der gerösteten Kaffebohnen gab, so beruht diefs auf einer Täuschung oder dem Umstand, dafs nicht alles Lösliche aus dem Faserstoff entfernt war.

Um die Zusammensetzung zu ermitteln, wurde die bei 130° C. getrocknete Substanz der Analyse unterworfen.

0,8943 gaben 0,006 feuerbeständige Bestandtheile, entsprechend 0,67 pC.

0,3958 Substanz, nach Abzug der Asche, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6832 Kohlensäure und

0,3672 Substanz, nach Abzug der Asche, gaben mit Kupferoxyd *) verbrannt 0,216 Wasser.

---

*) Bei Anwendung von Kupferoxyd fällt der Kohlenstoff zu gering aus.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	=	47,48
Wasserstoff	=	6,53
Sauerstoff	=	45,99
		100,00.

Die Zahlen zeigen, dafs Sauerstoff und Wasserstoff in dieser Substanz nicht im Verhältnisse, wie im Wasser enthalten sind. Vergleichen wir die Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers mit den von Payen angegebenen Eigenschaften und Analysen der sogenannten *holzigen Inkrustirungen*, so bleibt kein Zweifel über die Identität dieser letzteren und der von mir beschriebenen Substanz, die sich durch Behandlung mit concentrirter Natronlösung in die drei von Payen entdeckten Substanzen zerlegen läfst. Wie die Zusammensetzung zeigt, besteht sie fast ganz aus dem einen dieser drei Körper, der nach Payen in runden Zahlen 48 pC. Kohlenstoff und 6 pC. Wasserstoff enthält.

II. *Fett.*

Werden gepulverte Kaffebohnen mit (wasserhaltigem) Aether ausgezogen, so erhält man eine goldgelbe Lösung, die nach dem Verdampfen eine gelbe, nach rohen Kaffebohnen riechende, butterähnliche Substanz zurückläfst. Robiquet giebt an, dafs durch Aether gegen 10 pC. Harz und Fett ausgezogen werden, und diese Angabe ist in Bezug auf die Menge nicht unrichtig, nur ist kein Harz in den Kaffebohnen enthalten. — Der Aether löst ein Gemenge von mehreren Substanzen auf, von deren Gegenwart man sich leicht überzeugen kann, und die auf folgende Art sich nachweisen lassen.

Man schüttelt den ätherischen Auszug mit einem Fünftheil seines Volumens Wasser, entfernt dieses mittelst eines Hebers oder einer Pipette, und wiederholt diese Operation, bis das Wasser aus dem Aether nichts mehr aufnimmt. Durch dieses Ver-

fahren sind, mit Ausnahme des Fettes, das von einer verschwindend kleinen Menge eines schwefelhaltigen Körpers begleitet ist, alle übrigen in Aether gelösten Substanzen in das Wasser übergegangen. Diese wässerige Lösung giebt mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag, der aus mehreren, in den Kaffebohnen enthaltenen Säuren in Verbindung mit Bleioxyd besteht.

Nachdem man die wässerige Lösung von diesen Säuren befreit hat, enthält sie nichts mehr als Kaffeïn, was man auf die unten angegebene Art rein erhält.

Es ist eben erwähnt worden, dafs der mit Wasser geschüttelte, ätherische Auszug der Kaffebohnen nichts als Fett enthält, begleitet von einer äufserst geringen Menge einer schwefelhaltigen Substanz, die sich von dem Fette nicht trennen läfst, und deren Gegenwart sich blofs dadurch zu erkennen giebt, dafs bei dem Verseifen des Fettes in einer Schaale von Silber dieses geschwärzt wird.

Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man eine gelbgefärbte, butterartige Masse, welche ein Gemenge eines festen, mit einer geringen Menge eines flüssigen Fettes ist. Das erstere ist krystallisirbar und wird, wiewohl nicht in reinem Zustande, unmittelbar aus den gepulverten Kaffebohnen erhalten, wenn man sie mit einem gleichen Volumen Weingeist auskocht und die filtrirte Lösung auf ein Achttheil durch Abdestilliren des Weingeistes einengt. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und setzt das feste Fett in Flocken ab, die beim Erhitzen schmelzen und zu einer braunen, brüchigen, festen Masse erstarren.

Um die fetten Säuren darzustellen, die in dem Fette der Kaffebohnen enthalten sind, wurde die eben erwähnte, nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Butter, die von allen in Wasser löslichen Theilen gereinigt seyn mufs, mit Kali zu klarem Seifenleim gekocht, die Seife ausgesalzen und die in Wasser gelöste Natronseife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die fetten Säuren scheiden sich auf der Oberfläche als ein gelbes

Oel ab, welches durch Wasser von anhängenden Unreinigkeiten befreit wird. Beim Erkalten erstarrt dieses Oel zu einer schwach gelb gefärbten, bei 46° — 47° C. schmelzenden Masse.

Um die beiden fetten Säuren an Bleioxyd zu binden, wurden sie mit kohlensaurem Natron verseift, die Seife in Alkohol gelöst, von dem überschüssigen, kohlensauren Salze abfiltrirt und die alkoholische Seifenlösung mit viel Wasser vermischt. Nachdem durch Kochen der gröfste Theil des Alkohols verjagt war, wurde mit Bleizucker gefällt und der pflasterartige Niederschlag mit Wasser gewaschen.

Ich suchte durch Behandeln dieses Niederschlages mit Aether das ölsaure Bleioxyd von der Verbindung der festen Säure mit Bleioxyd zu trennen, was durch ein Aufquellen der Bleisalze zu einer nicht filtrirbaren Gallerte unmöglich gemacht wurde.

Die Trennung des Gemenges wurde durch Kochen desselben mit Weingeist bewerkstelliget, der beide Bleisalze löste, beim Erkalten jedoch nur das ölsaure Bleioxyd in Lösung behielt, während das zweite Salz sich als weifses Pulver absetzte. Nach dem Abdestilliren eines Theiles Weingeist liefs die Mutterlauge noch mehr von diesem Salze fallen, welches auf einem Filter gesammelt und mit kaltem, wasserhaltigem Weingeist gewaschen wurde. Durch Zersetzung des in Alkohol gelösten, ölsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff und Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade, erhält man die Oelsäure, wiewohl nicht rein von beigemengter fester Säure.

Das schwerlösliche Bleisalz wurde mit einem Gemenge von Alkohol und Aether übergossen und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers im Wasserbade eine weifse, spröde, krystallinische Masse, die in ihren Eigenschaften von dem Hydrat der Margarinsäure nicht zu unterscheiden war.

Um jede Spur anhängender Oelsäure zu entfernen, wurde die Säure aus Weingeist umkrystallisirt, das zuerst Auskrystallisirte wurde abermals umkrystallisirt, und dieses Verfahren fünf Mal wiederholt. Nach dem Verjagen des Weingeistes im Wasserbade war der Schmelzpunkt der Masse constant 58,5° C.

Um die Zusammensetzung dieser Säure kennen zu lernen, wurde sie bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

0,2671 gaben 0,7323 Kohlensäure und 0,2958 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	=	75,40
Wasserstoff	=	12,30
Sauerstoff	=	12,30
		100,00.

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, wurde das Silbersalz derselben dargestellt. Zu dem Ende wurde sie mit kohlensaurem Natron verseift, die Seife durch Zusatz von überschüssiger Sodalösung ausgeschieden, zwischen Fliefspapier geprefst, in heifsem Alkohol gelöst und von dem unlöslichen, kohlensauren Natron abfiltrirt. Die alkoholische Seifenlösung wurde mit viel Wasser vermischt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser gefällt. Der entstandene käsige Niederschlag wurde auf einem vor dem Licht geschützten Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 100° C getrocknet. Er wird trocken vom Sonnenlicht nicht geschwärzt.

0,4725 von diesem Salze liefsen beim Glühen 0,1380 metallisches Silber zurück, entsprechend 31,37 pC. Silberoxyd und einem Atomgewicht von 3176 für die wasserfreie Säure.

Die durch die Analyse des Säurehydrats gefundenen Zahlen, so wie das Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen (wasserfreien) Säure stimmen genau mit den Zahlen, die von

Frémy und **Stenhouse** für die *Palmitinsäure* gefunden worden sind. Diese beiden Chemiker fanden das Hydrat der Säure aus C 75,1 — 75,69 und H 12,4 — 12,5 zusammengesetzt. Das Silbersalz enthielt 31,2 — 31,45 Silberoxyd.

Die Vergleichung dieser Zahlen mit den von mir gefundenen, so wie die der Eigenschaften des Palmitinsäurehydrats und palmitinsauren Silberoxyds mit der in den Kaffebohnen enthaltenen Säure und deren Silbersalz reichen hin, jeden Zweifel über die Identität dieser beiden Körper wegzuräumen.

III. *Kaffeïn.*

In dem ätherischen Auszug der Kaffebohnen ist, wie eben erwähnt wurde, Kaffeïn enthalten, welches durch Schütteln dieser Lösung mit Wasser dem Aether entzogen wird. Durch Ausfällen der das Kaffeïn begleitenden Säuren mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Entfernen des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, erhält man eine neue Lösung von Kaffeïn in Wasser, die aufser etwas Essigsäure keine Verunreinigungen enthält, mit Ausnahme einer Spur extractivartiger Materie. Nach Abdampfen dieser Lösung bis nahe zur Syrupsdicke und Stehenlassen, erhält man das Kaffeïn in weifsen, seideglänzenden, federförmig vereinigten Nadeln.

Da das Kaffeïn durch seine Eigenschaften so wohl charakterisirt ist und keine Unsicherheit über seine Zusammensetzung herrscht, die von den ausgezeichnetsten Chemikern ausgemittelt ist, habe ich es für überflüssig gehalten, Analysen davon anzustellen.

In den fein gepulverten, mit Aether erschöpften Kaffebohnen ist kein Kaffeïn mehr enthalten, es ist durch den Aether vollständig entfernt worden.

IV. *Legumin.*

Die Natur hat sich darin gefallen, in den Kaffebohnen Stoffe zusammenzutragen, die sich sonst in den verschiedenartigsten Familien

des Pflanzenreichs vertheilt finden. Neben einer Säure, die allen ihren Eigenschaften nach zur Klasse derjenigen gehört, die wir in den Rinden von Quercus- und Cinchona-Arten zu treffen gewohnt sind, und einem zur Klasse der Alkaloide gehörenden Körper, dem Kaffeïn, finden wir die Palmbutter und den schwefel- und stickstoffhaltigen Körper der Leguminosen.

Um das Legumin rein darzustellen, übergiefst man gepulverte Kaffebohnen mit einem gleichen Volumen Wasser in einem verschliefsbaren Gefäfs und läfst sie 3 — 4 Stunden stehen. Hierauf giefst man die bräunlich gefärbte Flüssigkeit durch Leinen ab, und filtrirt durch grobes Löschpapier. Bei Zusatz von Essigsäure fällt das Legumin nieder. Die Menge des auf diese Art erhaltenen Legumins ist nur unbedeutend, obwohl es in den Kaffebohnen in nicht geringer Menge enthalten ist. Ich werde später auf den Grund zurückkommen, warum sich eine so geringe Quantität in Wasser löst.

Um das durch Essigsäure gefällte Legumin zu reinigen, läfst man es absetzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit und wascht durch Decantiren mit Wasser, dem man etwas Weingeist zusetzt, um das Legumin sich leichter absetzen zu machen. Dann kocht man das Legumin mit Alkohol und Aether so lange, bis nach dem Verdampfen derselben kein Rückstand bleibt. Nach dem Trocknen bleibt das Legumin als schwachgelblich oder bräunlich gefärbte, leicht zerreibbare Masse zurück, die beim Erhitzen, unter Aufblähen und Ausstofsen eines Geruches nach gebranntem Horn, eine schwer verbrennliche Kohle zurückläfst, die keine wägbare Menge feuerfester Bestandtheile enthält.

0,311 von der bei 130° C. getrockneten Substanz gaben 0,5952 Kohlensäure und 0,1953 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,64
Wasserstoff	6,97.

Diefs sind dieselben Zahlen, die ich bei der Analyse von Legumin aus Bohnen erhielt *).

In viel gröfserer Menge, als auf die eben angeführte Art, erhält man das Legumin, wenn man die zerstofsenen Kaffebohnen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali übergiefst; auf diese Art erhalten, läfst es sich jedoch nicht vollkommen rein gewinnen. Man erhält eine anfangs schön gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit eine prächtig grüne Farbe annimmt. Diese Farbenveränderung hängt von der Gegenwart einer Säure ab. Durch Zusatz von Essigsäure wird die grüne Lösung schmutzig gelb gefärbt, indefs sich das Legumin in blauen Flocken absetzt, die durch Zusatz eines Alkali's sich wieder mit grüner Farbe lösen.

Es ist bekannt, dafs Caseïn und Legumin sich mit Kalk zu unlöslichen Verbindungen vereinigen. Die rohen Kaffebohnen enthalten eine bedeutende Menge von Kalk, und seine Gegenwart scheint die Löslichkeit des Legumins aufzuheben.

Das Legumin ist Ursache, dafs beim Kochen von Kaffebohnen mit Alkalien in einer silbernen Schaale diese geschwärzt wird. Der Geruch nach gebranntem Horn, den die Bohnen annehmen, wenn das Rösten zu weit getrieben wird, hängt ebenfalls von der Gegenwart des Legumin ab.

Das Legumin ist, mit Ausnahme des Kaffeïn's, der einzige stickstoffhaltige Bestandtheil der Kaffebohnen, mithin der einzige, der zur Ernährung beitragen könnte, es geht aber nicht wie das Kaffeïn, in das heifse Infusum der gerösteten Bohnen über, dieses wird wenigstens durch Essigsäure nur unmerklich getrübt. Es ist daher als entschieden anzusehen, dafs der Aufgufs der gerösteten Bohnen nicht zu nähren im Stande ist. Liebig hat diese Ansicht schon vor längerer Zeit ausgesprochen und dabei

*) Diese Annal. Bd. XLVI pag. 159.

auf die interessante Beziehung aufmerksam gemacht, die zwischen der Zusammensetzung von Kaffeïn, Alloxan und Taurin besteht.

Die Gegenwart des Legumins im Kaffe setzt die Parallele zwischen Thee und Kaffe fort. Peligot *) giebt an, Caseïn in den Theeblättern gefunden zu haben; es ist höchst wahrscheinlich, dafs es ebenfalls Legumin (d. h. in Essigsäure löslich) war.

Von der Gegenwart des Legumins hängt auch die Gährungsfähigkeit der Kaffebohnen ab. Diese mit heifsem Wasser übergossen und damit in einer mäfsig warmen Stube sich selbst überlassen, gerathen in lebhafte Gährung, es bildet sich auf der Oberfläche ein starker Schaum, unter Entwickelung von viel Kohlensäure; die schleimig gewordene Flüssigkeit reagirt stark sauer. Die gegohrene Flüssigkeit mit Kreide gesättigt, von den unlöslichen Kalksalzen klar abgegossen und mit Schwefelsäure von Kalk befreit, gab, mit einer kleinen Menge Schwefelsäure destillirt, eine Flüssigkeit, die schwach nach Alkohol und stark nach einem über Rosen destillirtem Wasser roch. Dieser Geruch verschwand weder durch Zusatz von Säuren, noch Alkalien, er scheint einem bei der Gährung gebildeten Fuselöl oder einem Aether anzugehören.

In dem durch Essigsäure von Legumin befreiten, wässerigen Decocte erhält man durch Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch basisch essigsaures Bleioxyd in grauen Flocken gefällt, die bald eine grünliche Farbe annehmen. Die über diesen Flocken stehende Flüssigkeit giebt bei Zusatz von Ammoniak einen schwach gelblichen, mit viel sechsbasisch essigsaurem Bleioxyd gemischten Niederschlag. Die in diesen Niederschlägen enthaltenen Substanzen werden den Gegenstand der zweiten Abtheilung dieser Arbeit ausmachen.

*) Diese Ann. Bd. XLVII S. 358.

Beiträge zur Kenntnifs der Galle und deren Zersetzungsproducte;

von *J. Theyer* und *Th. Schlosser*.

Bilin.

Obwohl die Identität des Bilins mit der Gallensäure schon hinlänglich aufser allen Zweifel gestellt ist, so fehlte doch noch bis jetzt als letzter Beweis die Analyse des Bilins. Diese und die folgenden Versuche wurden im Laboratorium zu Giefsen unter Leitung des Hrn. Prof. Liebig ausgeführt. Es wurde zu diesem Zwecke eine gröfsere Quantität Gallelösung mit Bleisalzen ausgefällt und die Flüssigkeit, welche nun nach Berzelius das Bilin enthält, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit, Bilin und essigsaures Alkali, wurde zur Trockne verdampft, in absolutem Alkohol gelöst, und so lange Schwefelsäure zugesetzt, als eine Fällung entstand und bis die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction hatte; der Niederschlag von schwefelsauren Alkalien wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit von der überschüssigen Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen mit frisch gefälltem, ausgewaschenem, kohlensaurem Bleioxyd befreit, das Filtrat wieder mit Schwefelwasserstoff von dem zuletzt aufgenommenen Bleioxyd gereinigt und nun zur Trockne verdampft. Die Masse löste sich vollkommen klar in Wasser, ebenso in Alkohol; bei 100° C getrocknet gaben

0,3643 Substanz 0,7675 Kohlensäure und 0,276 Wasser,

0,2994 — 0,1485 Platinsalmiak nach der Methode von Will und Varrentrapp.

0,238 — 0,022 Asche aus schwefelsaurem Alkali bestehend.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	57,93
Wasserstoff	480
Stickstoff	3,14
Sauerstoff	21,29
Asche	9,24

Zieht man die Asche ab und berechnet die übrigen Elemente auf 100 Theile, so ergeben sich folgende Zahlen:

Kohlenstoff	63,83
Wasserstoff	9;26
Stickstoff	3,47
Sauerstoff	23,44

Eine genauere Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Gallensäure ist aber kaum möglich, somit die Identität der Gallensäure mit dem Bilin von Berzelius aufser allen Zweifel gesetzt, und wir finden es nöthig, hier noch einmal zu wiederholen, dafs sie auch identisch mit Demarçay's Choleïnsäure und Kemp's Gallensäure ist, obwohl letzterer die Identität seiner mit Demarçay's Säure wieder ganz kürzlich aus dem Grunde leugnet, weil nach ihm die Galle ein Procent Kohlenstoff mehr enthält, als Demarçay's Säure; jedoch hat Kemp seine Säure nie isolirt und scheint in seiner Behauptung ganz aufser Acht zu lassen, dafs Demarçay's Säure Hydrat ist, während in der Galle dieses Wasser durch Natron vertreten wird, und daher die Zusammensetzung nach Abzug des Natrons, die der wasserfreien Säure ausdrückt. Hätte Herr Kemp das Natron getrennt und seine Säure analysirt, so würde er sicher dieselbe Zusammensetzung gefunden haben!

Behandlung der Galle mit Oxalsäure.

Es ist bekannt, dafs eine wässrige Auflösung der Galle durch organische Säuren nicht gefällt wird. Jedoch verhält es sich anders bei Anwendung eines Ueberschufses derselben unter

Mitwirkung der Wärme. Es wurde nämlich Oxalsäure in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten Auflösung von reiner Galle versetzt, so, dafs die Oxalsäure in bedeutendem Uebermafse vorhanden war, und gut umgeschüttelt; die Mischung stellte eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die keine Veränderung zeigt. Einige Tage an einen warmen Ort gestellt, setzte sich eine braune, harzige Schicht am Boden ab, die Flüssigkeit wurde abgegossen und neuerdings der Digestion überlassen. Der braune Körper wurde mit Wasser gekocht, das nur wenig löst, anfangs davon milchig wird und so lange gewechselt wurde, bis es keine Trübung mehr annahm. Diese milchigen Flüssigkeiten wurden abgedampft, wieder mit Oxalsäure versetzt und digerirt. Die ausgekochte Masse ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich, geschmacklos, die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer und trübt sich etwas beim Erkalten; in Essigsäure ist sie wenig löslich, ein Austreiben der Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen konnte nicht beobachtet werden; sie stellt trocken und zerrieben ein lichtgelbes Pulver dar, sintert bei 90° zusammen und schmilzt unter 100° C., giebt mit Natronkalk verbrannt kein Ammoniak. Die der Digestion überlassene Flüssigkeit schied neuerdings eine ähnliche Masse ab, die getrennt wurde, um die zurückbleibende Lösung derselben Operation zu unterziehen. Diefs wiederholte sich noch einige Male, jede dieser Massen wurde für sich, wie oben angegeben, behandelt und jede einzeln bei 120° C. getrocknet, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt.

I.	0,347	Substanz gaben	0,9115	Kohlensäure und	0,316	Wasser
II.	0,3013	— —	0,7955	— —	0,2667	—
III.	0,4598	— —	1,2045	— —	0,405	—
IV.	0,3365	— —	0,881	— —	0,2823	—
V.	0,4765	— —	1,256	— —	0,3878	—
VI.	0,5427	— —	1,4335	— —	0,4628	—

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	72,23	72,60	72,03	71,99	72,48	72,63
Wasserstoff	10,10	9,82	9,77	9,30	9,02	9,46
Sauerstoff	17,67	17,58	18,20	18,71	18,50	17,91.

Die Flüssigkeit, aus der sich kein Harz mehr abschied, wurde nun etwas abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Es krystallisirte zuerst Oxalsäure und oxalsaures Natron, diefs wurde davon getrennt. Eine kleine Menge der concentrirten Flüssigkeit entwickelte mit Natronkalk gemengt etwas Ammoniakgeruch. Die Flüssigkeit wurde, um die übrige Oxalsäure zu trennen, mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, abfiltrirt und zuletzt mit salpetersaurer Kalklösung vollständig ausgefällt; die oxalsäurefreie Flüssigkeit wurde nun zur Trockne abgedampft und mit Weingeist erwärmt, es löste sich darin überschüssiger, salpetersaurer Kalk, eine weifse körnige Masse blieb zurück, die etwas mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und daraus wieder mit starkem Alkohol gefällt wurde. Die aus Wasser krystallisirte Substanz gab mit Kupferoxyd verbrannt 1234 Cubikcentimeter Gasgemenge, in dem neben Kohlensäure 254 Cubikcentimeter Stickstoff nachgewiesen wurden, diefs entspricht dem Verhältnifs von 1 Volum Stickstoff auf 4 Volum Kohlensäure, wie es das Taurin liefert. Der früher beschriebene harzartige Körper wurde in Kali gelöst, was bei geringer Erwärmung ohne Schwierigkeit vor sich geht, die Lösung filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es scheidet sich die Masse in weifsen, voluminösen Flocken aus, die von der Flüssigkeit getrennt, ihrem äufsern Ansehen nach von der ursprünglichen nicht verschieden ist, aber in der Art eine Veränderung erlitten hat, dafs sie jetzt in heifsem Aether etwas löslich ist. Ihre Zusammensetzung hat sich aber nicht geändert, denn bei 120° C. getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben:

I. 0,3106 Substanz 0,820 Kohlensäure und 0,284 Wasser
II. 0,4559 — 1,1985 — — 0,416 —

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	72,60	—	72,29
Wasserstoff	10,14	—	10,12
Sauerstoff	17,26	—	17,59.

Dieser Körper kommt in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften nahe überein mit Demarçay's Choloidinsäure, nur enthält letztere fast ein Procent Kohlenstoff mehr; er erhielt sie durch Behandlung der Galle mit Salzsäure, und wir vermuthen daher, dafs sein Körper mit einem kohlenstoffreicherem, dem Dyslysin, gemengt war, dessen Bildung später erwähnt wird. Wir finden aufserdem bei der Behandlung mit Oxalsäure ganz dieselben Nebenproducte, denen Demarçay bei der Behandlung mit Salzsäure begegnete.

Choloidinsaures Silberoxyd.

Wenn man die Choloidinsäure in wässrigem Ammoniak löst, die Lösung so lange erhitzt, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht und nicht mehr alkalisch reagirt, und die erkaltete Lösung mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag, der auf ein Filter gebracht eine gelatinöse Masse darstellt, beim Trocknen zu gelbbraunen Klumpen zusammenschrumpft, zerrieben und bei 100° getrocknet ein röthlichbraunes Pulver giebt und in Alkohol schwer löslich ist.

I. 0,57 Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 1,2275 Kohlensäure und 0,4197 Wasser.

II. 0,5115 Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,099 Kohlensäure und 0,372 Wasser.

0,388 gaben 0,0699 Silber.

0,418 Substanz gaben 0,076 Silber.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	59,22	—	59,08
Wasserstoff	8,16	—	8,06
Sauerstoff	13,27	—	13,33
Silberoxyd	19,35	—	19,53.

Das Atomgewicht der Säure ist demnach 6051.

Choloidinsaures Bleioxyd.

Versetzt man die Auflösung der Choloidinsäure in Kali mit Bleiessig, so entsteht ein dicker, weifser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt, abgedampft, bei 120° C. zur Trockne gebracht und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgende Resultate gab:

I. 0,5632 Substanz gaben 1,0432 Kohlensäure und 0,3455 Wasser
II. 0,7353 — — 1,3585 — — 0,451 —
0,8133 gaben 0,324 schwefelsaures Bleioxyd
0,6987 — 0,2785 — —

In 100 Theilen

	I.		II.
Kohlenstoff	50,94	—	50,80
Wasserstoff	6,80	—	6,80
Sauerstoff	12,95	—	13,08
Bleioxyd	29,31	—	29,32.

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht 3362.

Es wurde auch die Choloidinsäure in der Vermuthung, aus ihr durch Behandlung mit Kali wie aus der Galle einen krystallinischen Körper zu bekommen, mit Aetzkalilauge gekocht, und dieses vier Tage lang fortgesetzt; bei der Concentration der Lauge schied sich eine Masse in braunen Klumpen ab, diese wurde in kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch eine weifse, zusammenhängende Masse herausfiel, die mit Wasser erhitzt milchig wurde. In Alkohol gelöst und

mit Wasser versetzt, konnte nichts krystallinisches erhalten werden. Dieser Körper ist in Alkohol und Aether leichter löslich, ebenso in Essigsäure, obwohl in dieser nur wenig, als der ursprüngliche Körper; die Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, mit Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia weifse Niederschläge, mit Eisenchlorid einen röthlichweifsen Niederschlag, alle diese Niederschläge sind löslich in Alkohol und Essigsäure. Auch die Zusammensetzung ist gleich mit dem ursprünglichen Körper, denn bei 120° C. getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben

0,249 Substanz 0,652 Kohlensäure und 0,222 Wasser.

	In 100 Theilen.
Kohlenstoff	72,01
Wasserstoff	9,89
Sauerstoff	18,10.

Behandlung der Galle mit Salzsäure.

Durch kürzere oder längere Behandlung der Galle mit verdünnter Salzsäure erhielt Demarçay die Choleinsäure und Choloidinsäure. Es fragte sich, wie sich die Galle unter dem Einflufs concentrirter Salzsäure verhält; zu diesem Versuch wurde reine Galle in wenig Wasser gelöst und mit gleicher Menge concentrirter Salzsäure gekocht, die anfangs klare Flüssigkeit schied beim Erwärmen einen weichen, knetbaren Körper ab, das Kochen wurde fortgesetzt, ohne dafs sich die Masse mehr löste, sie wurde mit Wasser abgespült; in Wasser gekocht löste sie sich fast ganz zu einer undurchsichtigen, weifsen Flüssigkeit, es liefs sich daraus abnehmen, dafs die Zersetzung noch nicht vollständig war. Es wurde daher die ganze Flüssigkeit abgedampft, wobei sich der Körper wieder abschied, concentrirte Salzsäure zuge-

setzt und gekocht. Nachdem diefs einen Tag lang fortgesetzt worden war, wurde die Masse wieder mit Wasser behandelt; nur die ersten Male wurde es milchig, später blieb es klar und nahm nichts mehr davon auf. Aus dem heifsen Wasser genommen, hatte sie ganz das Ansehen eines Harzes, hellgelb, und auseinandergezogen, beim durchfallenden Lichte grün erscheinend. Mit absolutem Alkohol bleibt ein grofser Theil trotz dem Kochen ungelöst, ebenso schied sich beim Erkalten des Alkohols noch ein grofser Theil aus. Dieser wurde getrennt, in Aether gelöst, filtrirt und abgedampft; was der Alkohol gelöst enthielt, wurde ebenfalls zur Trockne gebracht und neuerdings mit Salzsäure behandelt, ebenso dasjenige, was das kochende Wasser früher daraus aufnahm. Auf diese Art wurde die ganze Galle in diesen in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper umgewandelt. Die Flüssigkeit, die von demselben abgegossen wurde, ebenso das Wasser, das zum Waschen gedient hatte, wurde abgedampft, um die Salzsäure zu verjagen; es schieden sich zuerst Kochsalzkrystalle aus, weiter abgedampft bekam man ein Gemenge von wenig noch unzersetzter Galle und feinen Nadeln von Taurin, und durch Kalk konnte etwas Ammoniak nachgewiesen werden. Der Körper ist aufserdem unlöslich in Kali, Ammoniak, in Essigsäure, in Salzsäure, auch beim Kochen mit diesen Säuren und nur schwer löslich in Aether; er enthält keinen Stickstoff, ist geschmacklos, stellt zerrieben ein gelbes Pulver dar, sintert über 100° C zusammen, schmilzt bei 140°, giebt beim Verbrennen eine rufsende Flamme und schwer verbrennliche, voluminöse Kohle.

Bei 120° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

I.	0,4485	Substanz	1,2565	Kohlensäure	und	0,382	Wasser
II.	0,3685	—	1,0385	—	—	0,3166	—
III.	0,514	—	1,4476	—	—	0,4438	—
IV.	0,4854	—	1,3808	—	—	0,4235	—

In 100 Theilen:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	77,03	—	77,49	—	77,44	—	78,22
Wasserstoff	9,44	—	9,53	—	9,57	—	9,68
Sauerstoff	13,53	—	12,98	—	12,99	—	12,10.

Dieser Körper ist derselbe, den Berzelius mit Dyslysin bezeichnet, alle Eigenschaften und die Bildungsweise, die er von demselben anführt, kommen auch diesem Körper zu, er ist ein indifferenter Körper und stellt das letzte Product der Einwirkung der Salzsäure auf Galle dar.

Behandlung der Galle mit Salpetersäure.

Eine Auflösung der Galle mit concentrirter Salpetersäure in einer Retorte erwärmt, zeigte eine lebhafte Reaction; es entstand ein starkes Schäumen unter Ausstofsen von salpetrigsauren Dämpfen und unter vollkommener Lösung der Substanz. In der erkalteten Flüssigkeit schied sich am Boden ein weifses, körniges, krystallinisches Pulver ab, an der Oberfläche war eine geringe Schicht eines fettanzufühlenden Körpers bemerkbar. Der krystallinische Körper wurde getrennt, zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser gewaschen, in wenig heifsem Alkohol gelöst und filtrirt, aus dem er beim Erkalten in höchst feinen Nadeln wieder herausfiel.

Diese wurden nun zur weiteren Reinigung mit Ammoniak behandelt, von dem ungelösten abfiltrirt, ein Theil der Flüssigkeit zur Abscheidung der Säure, der andere zur Darstellung der Silberverbindung verwendet. Bei Zusatz von Schwefelsäure fiel ein weifser, flockiger Körper nieder, der gewaschen und getrocknet, ein weifses, geschmackloses Pulver darstellte, auf angefeuchtetes Lackmuspapier gebracht eine deutlich saure Reaction zeigte und folgende Zusammensetzung hatte.

I. 0,2726 Substanz gaben 0,5885 Kohlensäure u. 0,192 Wasser
II. 0,2877 — — 0,6203 — — 0,2003 —

	I.		II.
Kohlenstoff	59,37	—	59,31
Wasserstoff	7,81	—	7,72
Sauerstoff	32,82	—	32,97.

Die Silberverbindung wurde durch Fällen der neutralen Ammoniaklösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Bei 100° getrocknet, gab sie folgende Resultate:

0,453 Substanz gaben 0,4915 Kohlensäure und 0,145 Wasser.
0,4904 — — 0,2404 Silber; diefs entspricht dem Atomgewicht 1305.

	In 100 Theilen
Kohlenstoff	29,84
Wasserstoff	3,55
Sauerstoff	13,96
Silberoxyd	52,65.

Der Theil, der sich in Ammoniak nicht löste, wurde, um das Ammoniak zu entfernen, in Wasser mit etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt und gewaschen; er schmilzt unter 100°, in kochender Kalilauge löst sich davon nur wenig, mit Schwefelsäure versetzt fällt es wieder in weifsen Flocken heraus, die auf der Flüssigkeit schwimmend an der Luft zuerst grün und nach einigen Tagen ganz indigoblau werden.

Diese Körper konnten bei einem zweiten Versuch mit demselben Material nicht mehr erhalten werden.

Behandlung der Galle mit Kali.

Die Einwirkung des Aetzkalis auf Galle wurde schon von Demarçay einer Untersuchung unterzogen; er nennt das Product, eine krystallinische Säure, Cholsäure. Wir wiederholten diese Versuche mit frischer, reiner Galle auf verschiedene Weise;

zuerst mit ganz concentrirter Kalilauge, in der die Galle einige Tage unter stetem Zertheilen der Masse gekocht wurde. Es entwickelt sich schwacher Ammoniakgeruch, der aber durch den widrigen Seifengeruch sehr verdeckt ist; nimmt man nach dieser Zeit die Masse, die sich von der Lauge absondert, heraus, reinigt sie von dem anhängenden Kali durch Abspülen, so löst sie sich vollkommen in Wasser zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. Mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, erfolgt ein dicker weifser Niederschlag, der von der Flüssigkeit getrennt, von weicher Consistenz und unlöslich in Wasser ist, in kochendem Wasser schmilzt und so von der anhängenden Essigsäure leicht befreit werden kann; er löst sich sehr leicht in Alkohol, mit Wasser versetzt trübt sich die Lösung und wird milchig; dem freiwilligen Verdunsten überlassen, scheidet sich ein durchsichtiger, schmutziggelber, klebriger Körper aus, keine Spur einer krystallinischen Materie.

Bringt man Aetzkali zum Schmelzen, und trägt dann trockne, gepulverte Galle ein, so findet eine heftige Reaction statt, begleitet von starker Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung, die Masse bräunt sich, setzt man die Operation so lange fort, bis kein Ammoniak mehr bemerkbar wird, löst dann in Wasser und zersetzt mit einer Säure, Essigsäure oder Schwefelsäure, so fällt ein dem obigen ganz ähnliche Niederschlag, der mit Alkohol und Aether geschüttelt und stehen gelassen, nach einiger Zeit eine Harzmasse abscheidet; an den Wänden zeigen sich hie und da kleine Krystalle. Jedoch scheint hier die Einwirkung schon zu heftig gewesen zu seyn, indem aufser kohlensaurem auch kleesaures Kali in der rückständigen Lauge nachgewiesen wurde.

Bringt man eine concentrirte Auflösung der Galle in verdünnte Aetzkalilauge, kocht und setzt, wenn sich etwas von der Substanz an der Oberfläche abzuscheiden beginnt, immer

wieder Wasser zu, daſs das Ganze gelöst bleibt, setzt dieses Kochen durch einige Tage ununterbrochen fort, bis sich keine Entwicklung von Ammoniak mehr erkennen läſst, concentrirt dann die Lauge so weit, daſs sich die Seife vollkommen in einem Klumpen abscheidet, trennt sie davon und löst sie in Wasser, so bekommt man je nach der Länge des Kochens eine mehr oder weniger dunkle Lösung, die mit verdünnter Schwefelsäure versetzt einen rein weiſsen, flockigen Niederschlag giebt, der sich beim Umrühren mit einem Glasstab an denselben anhängt und zu einer gelblichen, zähen, an der Luft erhärtenden Masse zusammenklebt; fällt bei etwas saurer Reaction der Flüssigkeit nichts mehr, so erwärmt man die Masse in Wasser, sie wird darin ganz weich, zertheilt sich leicht und macht das Wasser milchig; man gieſst ab, nimmt neuerdings Wasser, kocht, und wechselt so lange, bis sich keine Schwefelsäure mehr entdecken läſst. Durch diese Operation wird die Masse, wenn das Wasser zum Kochen kommt, plötzlich härter, körnig, krystallinisch, so daſs man sie zuletzt leicht mit den Fingern zu Pulver zerreiben kann; man bringt nun das Ganze auf ein Filter, läſst ablaufen und abtrocknen und wascht alsdann so lange mit Aether, bis er ungefärbt ablauft; man löst dann den Körper in Alkohol, der ihn mit Leichtigkeit aufnimmt, erhitzt zum Kochen und gieſst so lange Wasser zu, bis die Flüssigkeit anfängt milchig zu werden; man läſst nun erkalten und einige Stunden ruhig stehen. Gieſst man dann die Flüssigkeit, die unterdessen ganz weiſs und undurchsichtig wurde, ab, so hat man am Boden und an den Wänden Krusten von krystallinischen Nadeln, die Flüssigkeit concentrirt man und bekommt eine neue Quantität von Krystallen, die, wenn sie gefärbt sind, was bei der ersten Operation gewöhnlich der Fall ist, nochmals in Alkohol erhitzt und mit Wasser umkrystallisirt werden. Sie stellen so farblose, kleine, nadelförmige Krystalle dar, aus Aether und Alkohol langsam kry-

stallisirt, bilden sie theils kleine Tafeln, theils tetraëderähnliche Gestalten, die unter dem Mikroskop gesehen, dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören, sie lösen sich fast in gleichen Theilen heifsen Alkohols, in Wasser kaum, in Aether wenig, leichter in alkoholhaltigem Aether, zeigen in der alkoholischen Lösung eine deutlich saure Reaction, in Wasser gekocht, theilen sie demselben diese Reaction mit, schmelzen bei 130° C. Sie verbrennen mit rufsender Flamme und Zurücklassung einer schwer verbrennlichen voluminösen Kohle, geben mit kaustischem Alkali erhitzt kein Ammoniak, besitzen einen anfangs süfslichen, später rein bittern Geschmack, der Staub derselben reizt die Geruchsorgane heftig, sie lösen sich leicht in den Alkalien und können durch Sättigen mit Kochsalz abgeschieden werden, zersetzen die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen, stellen mit diesen in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen dar.

Bei 120° C. getrocknet gaben sie mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt folgende Resultate.

	Grm. Substanz				Kohlensäure		Wasser
I.	0,4085 Grm. Substanz gaben Kohlensäure				1,0415 u.	Wasser	0,3605
II.	0,435	—	—	—	1,1085 -	—	0,3865
III.	0,3566	—	—	—	0,9108 -	—	
	0,3205	—	—	—	-	—	0,2824
IV.	0,3355	—	—	—	0,8585 -	—	0,2947

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	70,10	—	70,07	—	70,23	—	70,36
Wasserstoff	9,79	—	9,85	—	9,77	—	9,74
Sauerstoff	20,11	—	20,08	—	20,00	—	19,90.

Cholsaurer Kalk.

Wenn man die Cholsäure in Wasser vertheilt mit kohlensaurer Natronlösung erwärmt, so löst sie sich in Wasser voll-

kommen auf, unter deutlichem Austreten von Kohlensäure; setzt man so lange kohlensaures Natron zu, bis alles gelöst ist, filtrirt, und versetzt dann die Flüssigkeit mit Chlorcalciumlösung, so bekommt man einen dicken, weifsen, voluminösen Niederschlag, der sich leicht absetzt. Er wurde mit Wasser gewaschen, von dem überschüssigen Chlorcalcium und Kochsalz befreit, dann abfiltrirt und getrocknet mit Alkohol behandelt; durch Kochen löst sich die Verbindung der Cholsäure mit Kalk in demselben auf, während der kohlensaure Kalk zurückbleibt, man filtrirt, destillirt den Alkohol ziemlich weit ab, und läfst dann erkalten. Es scheidet sich nunmehr das Kalksalz in dicken, weifsen, molkigen Massen aus; es wurde abfiltrirt, auf einen Ziegelstein gelegt, und die lufttrockne Masse bei 120° C. getrocknet. Es stellt ein äufserst zartes, voluminöses, ungemein leichtes, weifses Pulver dar, sehr ähnlich der kohlensauren Magnesia, in Wasser nicht ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in Essigsäure; wird aus beiden durch Wasser gefällt.

0,3761 Substanz gaben 0,0676 schwefelsauren Kalk; diefs entspricht 7,46 pC. Kalk.

0,6029 — — 0,1085 schwefelsauren Kalk; diefs entspricht 7,47 pC. Kalk.

Demnach ist das Atomgewicht der wasserfreien Säure 4410.

Zu einem andern Theil der Auflösung der Säure in Alkohol, die mit so viel Wasser versetzt wurde, bis sie sich trübte, wurde Kalkhydrat gebracht und gekocht, es findet eine Verbindung beider statt, nimmt man einen Ueberschufs von Kalkhydrat, so erstarrt die Masse beim Erkalten, man übergiefst sodann mit Alkohol und kocht mit erneuten Mengen desselben so lange, als noch etwas gelöst wird und filtrirt. Der Alkohol wird dann abdestillirt, bis man bemerkt, dafs sich etwas auszuscheiden beginnt, worauf man erkalten läfst. Nach dieser Methode bekommt

man ein dem obigen ganz ähnliches Kalksalz, von derselben Leichtigkeit, von demselben Kalkgehalt, denn bei 120° getrocknet gaben:

0,5893 Substanz 0,1045 schwefelsauren Kalk.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,4271 Substanz 1,0378 Kohlensäure und 0,35 Wasser
II. 0,4903 — 1,1875 — — 0,40 —

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	66,81	—	66,60
Wasserstoff	9,09	—	9,05
Sauerstoff	16,74		
Kalk	7,36.		

Saures cholsaures Silberoxyd.

Es wurde Cholsäure mit wässerigem Ammoniak behandelt bis zur vollständigen Lösung und dieselbe so lange erhitzt, bis sie nicht mehr nach Ammoniak roch und eine neutrale Reaction zeigte, diese Flüssigkeit wurde mit salpetersaurer Silberoxydlösung, die etwas freie Säure enthielt, versetzt, es entstand ein dicker, weifser, flockiger Niederschlag, der sich leicht absetzte, er wurde durch Decantation gewaschen und dann auf ein Filter gebracht; der Niederschlag ist compact, schwärzt sich nicht an der Luft, sondern nimmt beim Trocknen eine schwach grauliche Farbe an, ist in Wasser etwas löslich, leichter in Alkohol und Essigsäure, Wasser fällt ihn daraus. Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben:

I. 0,5486 Substanz 1,291 Kohlensäure und 0,438 Wasser
II. 0,4685 — 1,0945 — — 0,3735 —

0,719 Substanz gaben 0,0648 Silber, entsprechend 9,68 Silberoxyd
0,55 — — 0,0505 — — 9,86 —

In 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	64,71	—	64,24
Wasserstoff	8,85	—	8,84
Sauerstoff	16,76	—	17,06
Silberoxyd	9,68	—	9,86.

Einem Aequivalent Silber entsprechen in dieser Verbindung 13269 Säure.

Neutrales cholsaures Silberoxyd.

Wenn man eine Lösung der Cholsäure in schwachem Weingeist mit kohlensaurer Natronlösung versetzt, bis zur alkalischen Reaction, zur Trockne abdampft und mit absolutem Alkohol behandelt, so wird blofs die Natronverbindung der Cholsäure gelöst, während das kohlensaure Natron zurückbleibt; sie wurde filtrirt, wieder zur Trockenheit abgedampft, die Masse in Wasser gelöst, und mit einer Auflösung von geschmolzenem, salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es entstand ein äufserst gelatinöser, weifser Niederschlag, der sich schwer absetzte, durch Decantation gewaschen und auf das Filter gebracht, stellte er eine der frisch gefällten Thonerde ähnliche Masse dar. Beim Trocknen schrumpfte dieser gelatinöse Körper in kleine braune Klumpen zusammen, die beim Zerreiben ein lichtbraunes Pulver gaben. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, durch Wasser daraus fällbar und gab bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt folgende Resultate:

0,5579 Substanz gaben 1,153 Kohlensäure und 0,389 Wasser
0,5986 — — 0,1206 Silber, entsprech. 21,64 pC. Silberoxyd.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,83
Wasserstoff	7,73
Sauerstoff	13,80
Silberoxyd	21,64.

Hiernach ist das Atomgewicht der Säure 5257.

Cholsaures Natron.

Wenn man zur Darstellung desselben verfährt, wie oben beim Silbersalz angegeben wurde, nämlich mit absolutem Alkohol die neutrale Verbindung vom kohlensauren Natron trennt, und diese alkoholische Lösung mit gleichen Theilen Aether versetzt, so fällt nach ganz kurzer Zeit eine Natronverbindung in Büscheln von langen, feinen, krystallinischen Nadeln heraus; auf ein Filter gebracht und getrocknet, geben sie ein weifses Pulver von rein bittern Geschmack, sind in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, durch Aether daraus fällbar, ebenso in Essigsäure löslich, mit Quecksilberchlorid entsteht ein weifser, in Alkohol löslicher Niederschlag, mit schwefelsaurer Kupferoxydlösung ein blauer Niederschlag, schwer löslich in Alkohol, Eisenchlorid giebt einen hellgelben Niederschlag, gleichfalls in Alkohol löslich, schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I.	0,602	Substanz	1,4725	Kohlensäure und	0,5113	Wasser
II.	0,4722	—	1,1552	— —	0,3995	—

0,5502	Substanz	gaben 0,0695	kohlensaures	Natron
0,397	—	— 0,05	—	—

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	67,26	—	67,27
Wasserstoff	9,42	—	9,38
Sauerstoff	15,92	—	15,97
Natron	7,40	—	7,38.

Darnach das Atomgewicht 4892.

Cholsaures Bleioxyd.

Es wurde Cholsäure in wässrigem Ammoniak gelöst, der Ueberschufs durch Kochen verjagt und die neutrale Lösung mit Bleiessig niedergeschlagen, das Präcipitat ist weifs, flockig, senkt sich bald und läfst sich schnell durch Decantation waschen. Zur Beseitigung des etwa während der Operation gebildeten kohlensauren Bleioxyds wurde der Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt, so lange sich noch etwas löste, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und im Wasserbad zur Trockne abgedampft. Aus concentrirten alkoholischen Lösungen fällt die Bleiverbindung nach und nach in warzigen, krystallinischen Massen heraus, sie ist in Wasser wenig, löslich jedoch in Essigsäure, Wasser fällt sie daraus.

Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

0,5484 Substanz 1,0525 Kohlensäure u. 0,3565 Wasser
0,4928 — 0,9457 — — 0,3178 —
0,59 — 0,21 schwefelsaures Bleioxyd, entsprech. 26,18 pC. Bleioxyd
0,719 — 0,255 — — entsprech. 26,19 pC. Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	52,78	—	52,77
Wasserstoff	7,21	—	7,15
Sauerstoff	13,83	—	13,89
Bleioxyd	26,18	—	26,19.

Atomgewicht der Säure = 3929.

Cholsaurer Baryt.

Am besten verfährt man zu seiner Darstellung, wenn man in kochendes Barytwasser eine kochendheifse Lösung der Cholsäure in Alkohol giefst; man füllt einen Kolben ziemlich voll mit Barytwasser, erhitzt bis zum Kochen, verhindert dadurch ein Zutreten der Luft, setzt tropfenweise Cholsäure zu, und schüttelt die Flüssigkeit stark, wodurch sich das Barytsalz in dicken Flocken abcheidet, filtrirt schnell, wascht mit warmem luftfreiem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und giefst den Niederschlag auf einen Ziegelstein; getrocknet ist dieses Salz nicht so leicht und voluminös wie das Kalksalz, es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, Wasser schlägt es daraus nieder. Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I.	0,3207	Substanz	0,6995	Kohlensäure und	0,2515	Wasser
II.	0,289	—	0,6316	— —	0,228	—
	0,4172	—	0,1142	schwefelsauren Baryt, entsprechend 17,96 pC. Baryt.		
	0,4083	—	0,1118	schwefelsauren Baryt, entsprechend 17,97 pC. Baryt.		

	In 100 Theilen:		
	I.		II.
Kohlenstoff	59,97	—	60,10
Wasserstoff	8,70	—	8,75
Sauerstoff	13,37	—	13,18
Baryt	17,96	—	17,97.

Es ergiebt sich daraus das Atomgewicht der Säure 4368.

Behandlung der Galle mit kohlensaurem Kali.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuch der Chemie, dafs er durch einige Stunden langes Kochen des Alkoholextractes der Galle mit kohlensaurem Kali, durch Fällen der Flüssigkeit mit Essigsäure und Auswaschen mit Wasser eine aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse erhalten habe; uns ist es nicht gelungen, dieselbe darzustellen, ungeachtet wir eine Auflösung reiner Galle mit kohlensaurer Kalilauge mehrere Tage lang kochten, immer mit so viel Wasser verdünnt, dafs die Masse gelöst blieb. Es entwickelte sich ein Leimgeruch, und nachdem nach fortgesetzter Concentration die Masse sich abschied, dieselbe von der Lauge getrennt und in Wasser gelöst wurde, konnte weder durch Essigsäure noch durch Schwefelsäure eine Fällung erzeugt werden; die ganze Flüssigkeit wurde daher mit Bleiessig versetzt, wobei sich ein pflasterförmiger Niederschlag erzeugte, der durch Waschen von der anhängenden Säure und kohlensaurem Kali befreit, in kochenden Alkohol gelöst und filtrirt wurde. Das Bleioxyd wurde aus dieser Verbindung durch einen Strom von Schwefelwasserstoff getrennt und nach der Filtration abgedampft. Man beobachtete hierbei das Niederfallen einer weifsen, körnigen Masse, die bei weiterem Abdampfen sich noch vermehrte; diese löst sich leicht in Wasser, krystallisirt daraus, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; es war Taurin, was auch die Analyse bestätigte, es gab nämlich mit Kupferoxyd verbrannt 727 Cubikcentimeter Gasgemenge, von denen 142 Cubikcentimeter Stickgas, das übrige Kohlensäure war, was ziem-

lich genau dem Verhältnifs 1 zu 4 entspricht oder 1 Aequivalent Stickstoff auf 2 Aequivalente Kohlenstoff. Der Körper, der in Alkohol gelöst blieb, wurde zur Trockne abgedampft, er löste sich nicht mehr klar in Wasser, ward beim Kochen milchig. Es ergiebt sich daraus, dafs hier durch das kohlensaure Kali keine andere Veränderung mit der Galle vorgegangen ist, als die, welche die Gallensäurelösung allein, ohne Anwendung eines Alkali's, bei längerem Kochen erleidet.

Aus der Betrachtung dieser Resultate ergiebt sich, dafs die Cholsäure in ihren Verbindungen sehr wenig constant ist, jedoch mag es erlaubt seyn, aus den Atomgewichten einiger ihrer Salze einen Schlufs auf ihre Zusammensetzung und Entstehung aus der Galle zu wagen.

Wir finden, dafs die Atomgewichte der auf zwei Arten dargestellten Kalkverbindungen und der Barytverbindung mit dem des sauren Silbersalzes in Einklang stehen. Denn nehmen wir das aus dem Kalksalze berechnete Atomgewicht 4410, oder das aus dem Barytsalze berechnete 4368 drei Mal, so bekommen wir das Atomgewicht, das der oben genannten Silberverbindung entspricht. Leitet man aus diesen, wie aus der Silberverbindung der Choloidinsäure eine Formel ab, so liefse sich die Metamorphose der Galle unter dem Einflufs der erwähnten Agentien auf folgende Art ziemlich genügend erklären.

Gallensäurehydrat.

	Berechnet		gefunden
C_{44}	= 3337,4	63,40	63,70
H_{36}	= 449,26	8,53	8,84
N	= 177,04	3,36	3,45
O_{18}	= 1300	24,71	
	5263,7.		

Gallensaures Natron.

		Berechnet			gefunden
C_{44}	=	3337,4 —	60,21	—	60,12
H_{35}	=	436,78 —	7,88	—	8,5
N	=	177,04 —	3,19	—	3,30
O_{12}	=	1200 —	21,67		
Na O	=	390,9 —	7,05	—	6,95.

Aus dem Gallensäurehydrat entsteht durch Austreten von 2 Aequivalenten Kohlensäure und einem Aequivalent Ammoniak die Cholsäure.

Gallensäurehydrat	C_{44}	H_{36}	N	O_{13}
—	C_2	H_3	N	O_4
= Cholsäure	C_{42}	H_{33}		O_9.

Cholsäure.

		Berechnet			gefunden
C_{42}	=	3185,7 —	70,83	—	70,36
H_{33}	=	411,82 —	9,15	—	9,74
O_9	=	900 —	20,02		
		4497,52.			

Cholsaurer Kalk.

		Berechnet			gefunden
C_{42}	=	3185,7 —	67,19	—	66,81
H_{32}	=	399,34 —	8,42	—	9,09
O_8	=	800 —	16,89		
Ca O	=	356,02 —	7,50	—	7,36.

Die Entstehung der Choloidinsäure läfst sich erklären, wenn man von den Elementen des Gallensäurehydrats 3 Mal genommen, 3 Aeq. Taurin abzieht und 13 Aeq. Wasser addirt.

3 Aeq. Gallensäure	C_{132}	H_{108}	N_3	O_{39}
— 3 Aeq. Taurin	C_{12}	H_{21}	N_3	O_{30}
=	C_{120}	H_{87}		O_9
+		H_{13}		O_{13}.
= 2 Aeq. Choloidinsäure	C_{120}	H_{100}		O_{22}.

Choloidinsäure.

	Berechnet		gefunden
C_{60} =	4551,24 —	72,53 —	72,23
H_{50} =	623,98 —	9,94 —	10,10
O_{11} =	1100 —	17,53	
	6275,22.		

Choloidinsaures Silberoxyd.

	Berechnet		gefunden
C_{60} =	4551,24 —	59,77 —	59,22
H_{49} =	611,50 —	8,03 —	8,16
O_{10} =	1000 —	13,13	
AgO =	1451,6 —	19,07 —	19,35.

Aus der Choloidinsäure läfst sich das Dyslysin ableiten durch Austreten von 4 Aequivalenten Wasser.

1 Aeq. Choloidinsäure	$C_{60}\ H_{50}\ O_{11}$
— 4 Aeq. Wasser	$H_{4}\ O_{4}$
= Dyslysin	$C_{60}\ H_{46}\ O_{7}$.

Dyslysin.

	Berechnet		gefunden
C_{60} =	4551,24 —	78,13 —	78,22
H_{46} =	574,06 —	9,85 —	9,68
O_{7} =	700 —	12,02	
	5825,30.		

In der vorstehenden Arbeit, die uns ein Jahr lang unausgesetzt beschäftigte, glauben wir in Hinsicht auf die Kenntnifs der Zusammensetzung der Ochsengalle und ihrer Zersetznngsproducte zu sicheren Anhaltspunkten gekommen zu sein. Nach den vor sieben Jahren an demselben Orte und in Paris von Demarçay gemachten Analysen, so wie nach denen von Kemp und den unsrigen, hat die Galle, von den verschiedensten Thieren genommen, eine constante, von der genossenen

Nahrung ganz unabhängige Zusammensetzung, ihre Bestandtheile unterliegen keinem Wechsel im gesunden Zustande und sie kann defshalb nicht mehr als ein Gemenge ungleichartiger Stoffe angesehen werden.

Die Beständigkeit ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften läfst mit Sicherheit den Schlufs zu, dafs das Organ in welchem sie gebildet und von dem sie secernirt wird, nicht wie die Nieren, wie ein Filter wirkt, durch welches Materien aller Art, insofern sie löslich sind, von dem Blute abgeschieden werden, sondern dafs das Organ der Gallenbildung auf das Zusammentreten der ihm zugeführten Stoffe zu Galle einen ganz bestimmten Einflufs ausübt, dieses Zusammentreten also bedingt, was nichts anderes sagen will, als dafs durch die Thätigkeit dieses Organs Zersetzungen oder Verbindungen bewirkt werden können.

Man hat die Meinung ausgesprochen, dafs die aus der Galle dargestellte Gallensäure verschieden sey von der organischen Verbindung, welche mit Natron die Galle bildet; weil die natürliche Galle durch Essigsäure nicht gefällt werde, während das Natronsalz der daraus dargestellten Gallensäure mit Essigsäure sich trübt und einen Niederschlag giebt.

Dieses Verhalten kann nicht anders sein, es erklärt sich leicht wenn man sich erinnert, dafs die Gallensäure von dem Augenblick an, wo sie von dem Natron getrennt in Berührung mit Wasser kommt, eine Veränderung erfährt, welche darin besteht, dafs sie in Taurin und Choloidinsäure zerfällt.

Alle Gallensäure kürzere oder längere Zeit aufbewahrt, hinterläfst, so oft man sie auch in Alkohol löst, stets bei Wiederauflösung in demselben einen Rückstand von Taurin und wird demzufolge stets mit Choloidinsäure verunreinigt, die in dem Natronsalze durch Essigsäure gefällt wird. Der entstehende Niederschlag ist reine Choloidinsäure und keine Gallensäure.

Ueber die schwefligsauren Salze;

von Dr. *James Sheridan Muspratt* aus Liverpool.

Die in dem Folgenden enthaltene Untersuchung über die Salze der schwefligen Säure wurde schon vorigen Sommer in dem Laboratorium zu Giefsen begonnen; ich unternahm dieselbe auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Liebig, dem ich mich für seine gütige Unterstützung in hohem Grade zu Dank verpflichtet fühle.

Die Aufgabe dieser Untersuchung bestand nicht allein in einer genauen Beobachtung der Umstände, unter denen sich die schwefligsauren Salze bilden, sondern auch in einer Vergleichung ihrer Zusammensetzung und Krystallform mit denen der kohlensauren Salze. Die analoge Zusammensetzung dieser beiden Klassen von Verbindungen ist, glaub' ich, bis jetzt noch nicht angedeutet worden; jeden Falls werden die von mir erhaltenen Versuche den Chemikern zu beurtheilen gestatten, ob man sie gelten lassen darf. Kohle und Schwefel gleichen sich in vieler Beziehung, warum sollte sich diese Aehnlichkeit nicht bis auf die Salze der genannten Sauerstoffverbindungen derselben erstrecken, welche dieselbe atomistische Constitution besitzen? Mein Freund und ehemaliger Lehrer, Professor Graham, hat durch Nachweisung ähnlicher Analogien der Wissenschaft grofse Dienste geleistet, und ich bin fest überzeugt, dafs für ihre Erweiterung noch ein grofses Feld offen steht.

Die Wirkung der schwefligen Säure auf einige der Metalle ist von Berthollet, Fourcroy und Vauquelin näher untersucht worden; aus den Versuchen derselben (namentlich der zuletzt genannten beiden Chemiker) ergab sich, dafs in diesem Falle ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz gebildet wird. In der jüngsten Zeit haben Fordos und Gélis das

Verhalten der schwefligen Säure gegen Zink, Eisen, Zinn, Nickel, Cadmium, Kalium und Natrium studirt *). Sie fanden, dafs die beiden letztgenannten Metalle sich gegen eine Auflösung von schwefliger Säure in Wasser gerade so verhalten, wie gegen reines Wasser, es entwickelt sich Wasserstoffgas, und das gebildete Alkali verbindet sich mit der schwefligen Säure. Mit dem Zink erhielten sie ähnliche Resultate wie Fourcroy und Vauquelin, welche jedoch die Zersetzungsproducte nicht analysirt hatten. Sie fanden, dafs Eisen mit grofser Begierde von der Säure aufgelöst wird und dafs die Lösung Krystalle von schwefligsaurem Eisenoxydul absetzt. Nickel erzeugt ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz. Bis hierher stimmten ihre Resultate mit den von Fourcroy und Vauquelin verbreiteten Ideen überein, im weiteren Verlauf ihrer Untersuchung ergab sich aber, dafs sich die schweflige Säure gegen Cadmium und Zinn anders verhält; diese Metalle entwickeln kein Wasserstoffgas, es bildet sich ein schwefligsaures Salz und ein Schwefelmetall. Fordos und Gélis analysirten bei ihrer Untersuchung folgende Salze:

Schwefligsaures	Zinkoxyd	$ZnO, SO_2 + 2 HO$
—	Eisenoxydul	$FeO, SO_2 + 3 HO$
—	Nickeloxydul	$NiO, SO_2 + 6 HO$
—	Cadmiumoxyd	$CdO, SO_2 + 2 HO$.

Diese Notizen habe ich ihrer werthvollen Untersuchung entnommen, da sie in manchen Beziehungen mit einigen meiner eigenen Versuche übereinstimmen.

Dr. Vogel sen. **) in München hat einige sehr interessante Versuche über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalloxyde bekannt gemacht. Er fand, dafs rothes Quecksilberoxyd mit dieser Säure erhitzt, sich zuerst in Quecksilberoxydul ver-

*) Compt. Rend. Nr. 19, 15. May 1843.

**) Journal de Pharmacie. Sept. u. Oct. 1843.

wandelt, welches sich mit schwefliger Säure und Schwefelsäure verbindet, bei fortgesetzter Einwirkung aber schnell zu Metall, reducirt wird. Silberoxyd wird nicht vollständig reducirt; Zink-Antimon- und Uranoxyd erleiden nicht die geringste Reduction. Calcinirtes Eisenoxyd giebt keinen Sauerstoff an schweflige Säure ab, schwarzes Kupferoxyd dagegen verwandelt sich in rothes Kupferoxydul. Dr. Vogel studirte auch die Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Salze, hinsichtlich der Resultate verweise ich auf seine Abhandlung. — Noch mufs ich einer interessanten Untersuchung erwähnen, welche neuerdings von Berthier über einige Trennungsmethoden vermittelst schwefliger Säure oder schwefligsaurer Alkalien, veröffentlicht worden ist. Ich werde bei der Beschreibung der schwefligsauren Thonerde darauf zurückkommen.

Die in dem Vorhergehenden erwähnten Arbeiten über schweflige Säure sind die neuesten und befriedigendsten; da sie in vielen Beziehungen mit meinen Versuchen in engem Zusammenhange stehen, so schien es mir nicht unzweckmäfsig, eine Zusammenstellung derselben voranzuschicken.

Ich gehe nun zur Beschreibung der verschiedenen Salze über, welche ich dargestellt und analysirt habe. Die schweflige Säure, deren ich mich bei meinen Versuchen bediente, wurde stets durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Schwefelsäure dargestellt.

Kalisalze.

Schwefligsaures Kali.

Ich leitete einen Strom schwefliger Säure durch eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war und brachte die Lösung alsdann unter eine Glocke mit Schwefelsäure. Nach einigen Tagen erhielt ich grofse Krystalle, welche sich bei der Untersuchung unter dem Mikroskope als schiefe, rhombische Octaëder erwiesen. Diese Kry-

stalle sind sehr löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, sie reagiren stark alkalisch, besitzen einen bitteren Geschmack und zerfliefsen etwas an der Luft. Beim Erhitzen blähen sie sich auf und bei gesteigerter Temperatur entweicht schweflige Säure. Der Rückstand besteht vorzugsweise aus schwefligsaurem Kali, dem Schwefelkalium und wahrscheinlich etwas freies Kali beigemischt ist. Die Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$5\,(KO,\,SO_2) = SO_2 + 3\,(KO,\,SO_3) + KO + KS.$$

Das Salz wurde in der hydraulischen Presse zwischen Fliefspapier geprefst; es gab bei der Analyse folgende Resultate:

3,7095 Grm. Salz mit rauchender Salpetersäure erhitzt und mit salpetersaurem Baryt gefällt, gaben 4,42 Grm. schwefelsauren Baryt.

2,35 Grm. Salz gaben 2,12 Grm. schwefelsaures Kali.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

				Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,2	—		32,946	—	32,75
1 — Kali	589,9	—		48,557	—	48,51
2 — Wasser	225,0	—		18,497	—	18,74
	1216,1	—		100,000	—	100,00.

Die Zusammensetzung des Salzes wird mithin durch die Formel:

$$KO,\,SO_2 + 2\,HO$$

ausgedrückt; es ist demnach analog und isomorph mit dem kohlensauren Kali, dessen Formel:

$$KO,\,CO_2 + 2\,HO.$$

Saures schwefligsaures Kali.

Diese Verbindung, deren Berzelius *) erwähnt, erhielt ich durch Uebersättigung einer ziemlich concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali mit schwefliger Säure und Fällung der Lö-

*) Lehrbuch der Chemie. Bd. IV. Seite 81.

sung mit absolutem Alkohol. Es wurde eine weifse, nadelförmige Masse niedergeschlagen, welche ich auf einem Filter sammelte und mit Alkohol auswusch. Dieses Salz hat einen unangenehmen, schwefligen Nachgeschmack, es ist neutral, an der Luft entweicht nach einiger Zeit schweflige Säure.

In schönen Krystallen erhielt ich dieses Salz, als ein Theil der übersättigten Lösung in einer verkorkten Flasche sich selbst überlassen wurde. Nach fünf Wochen hatten sich wohlausgebildete rhombische Prismen abgesetzt.

I. 2,298 Grm. Salz mit Chlor behandelt und mit salpetersaurem Baryt gefällt gaben: 4,419 Grm. schwefelsauren Baryt.
3,511 Grm. Salz gaben: 2,5603 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 2,398 — Salz mit Salpeter behandelt etc. gaben: 4,614 — schwefelsauren Baryt.

Zusammensetzung in Procenten:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
2 Aeq. schweflige Säure	802,4 —	53,28 —	52,82 —	52,97
1 — Kali	589,9 —	39,26 —	39,30	
1 — Wasser (Verlust)	112,5 —	7,46 —	7,88	
	1504,8 —	100,00 —	100,00.	

Wasserfreies, saures schwefligsaures Kali.

Ich erhielt dieses Salz, indem ich einen Strom schwefliger Säure durch eine warme concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali leitete, bis das Aufbrausen aufgehört, und die Flüssigkeit eine grünliche Farbe angenommen hatte (sie enthielt keinen freien Schwefel und kein unterschwefligsaures Salz). Die Verbindung setzte sich in harten, körnigen Krystallen ab, welche ich auf einem Filter mit einer kleinen Menge Alkohol auswusch und dann wiederholt zwischen Fliefspapier trocknete. Das Salz

löst sich nur langsam in Wasser, es ist unlöslich in Aether und sehr wenig löslich in Alkohol; es besitzt einen nicht unangenehmen Salzgeschmak. An der Luft entweicht keine schweflige Säure; beim Erhitzen in einer Röhre sublimirt neben grofsen Mengen entweichender, schwefliger Säure, Schwefel, während im Rückstande schwefelsaures Kali bleibt.

Folgende Gleichung veranschaulicht diese Zersetzung:

$$2\,(KO,\,2\,SO_2) = SO_2 + S + 2\,(KO,\,SO_3).$$

I. 2,110 Grm. Salz mit rauchender Salpetersäure erhitzt und salpetersaurem Baryt gefällt, gaben 4,420 Grm. schwefelsauren Baryt.
2,805 Grm. Salz gaben 2,178 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 1,440 Grm. Salz mit Salpetersäure erhitzt u. s. w., gaben 0,827 Grm. schwefelsauren Baryt.
4,233 Grm. Salz gaben 3,210 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 1,973 Grm. Salz hinterliefsen nach dem Glühen 1,542 Grm. schwefelsaures Kali. Es verlor also 0,431 Grm. = 21,89 pC. $SO_2 + S$. Berechneter Verlust 21,63.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente:

			Versuche			
		Theor.	I.	II.	III.	Mit. d. Vers.
2 Aeq. schwefl. Säure	802,4	57,60	57,57	57,43		57,605
1 „ Kali	589,9	42,40	41,99	41,00	42,27	41,780
Verlust		—	00,44	1,57	—	0,615
	1392,3	100,00	100,00		100,00	100,00

Die Constitution des beschriebenen Salzes ist in hohem Grade eigenthümlich, da es 2 Aeq. schwefliger Säure auf 1 Aeq. Kali enthält, ohne dafs Wasser in die atomistische Zusammensetzung eingeht (wovon ich mich noch durch einen besonderen Glühversuch überzeugte). Ich finde es bis jetzt noch nirgends erwähnt, auch sind aufser dem sauren, chromsauren Kali und

dem wasserfreien, schwefelsauren Kali Jacquelains keine analogen Verbindungen bekannt. Ich stelle die Formeln dieser Salze zusammen:

$$KO, CrO_3 + CrO_3$$
$$KO, SO_3 + SO_3$$
$$KO, SO_2 + SO_2.$$

Bei meiner Anwesenheit in England, vor einiger Zeit, erwähnte ich meinem verehrten Freunde Prof. Graham die Existenz einer solchen Verbindung. Er war geneigt, sie als einen Zuwachs zu seiner Theorie über die Constitution der Salze anzusehen. Verdoppelt man nach Graham das Atomgewicht dieser Säure, so hören sie auf anomal zu seyn, indem sie sich jetzt als neutrale Verbindungen darstellen lassen, welche 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Basis enthalten. — Pelouze*) erhielt durch Einleiten von Stickoxydgas in eine Auflösung von schwefligsaurem Kali ein Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel:

$$KO, SO_2 + NO_2$$

ausgedrückt wird. Diefs wäre nach obiger Ansicht wasserfreies, saures, schwefligsaures Kali, in welchem 1 Aeq. schwefliger Säure durch 1 Aeq. Stickoxyd substituirt ist.

$$KO, SO_2 + SO_2$$
$$KO, SO_2 + NO_2.$$

Ich erhielt noch ein anderes saures Kalisalz, allein dieses Salz läfst selbst bei der Aufbewahrung in wohlverkorkten Flaschen sehr grofse Mengen von schwefliger Säure entweichen, so dafs es mir nicht gelang, zu einer befriedigenden Ansicht über seine Constitution zu kommen. Ich bin jedoch geneigt, es als ein Sesquisulfit zu betrachten und die Elemente nach folgender Weise geordnet anzunehmen:

$$2\,(KO, SO_2) + HO, SO_2.$$

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LX. p. 160.

Natronsalze.

Schwefligsaures Natron.

Diese Verbindung erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Auflösung von kohlensaurem Natron, bis die Flüssigkeit Pflanzenfarben röthet. Als ich die Lösung einige Tage unter eine Glocke mit Schwefelsäure setzte, erhielt ich grofse, schiefe Prismen, welche an der Luft bald efflorescirten und zu einem weifsen Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron zerfielen. Dieses Salz ist etwas weniger löslich als das entsprechende kohlensaure Salz, es reagirt schwach alkalisch und besitzt einen kühlenden Schwefelgeschmack. Beim Erwärmen schmilzt es unter starkem Aufblähen in seinem Wasser, bei weiterem Erhitzen entweicht mit dem Wasser ein Theil der Säure. Dieses Salz ist, wie es scheint, seit Vauquelin's Zeit nicht wieder analysirt worden; dieser Chemiker erhielt es mit 8 Atomen Wasser:

$$NaO, SO_2 + 8\ HO.$$

Ich glaube, dafs dieses Salz mit Vorsicht bei ungleichen Temperaturen krystallisirt, mit verschiedenem Wassergehalt erhalten werden kann, ähnlich dem entsprechenden Carbonate.

Bei der Analyse des zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes erhielt ich folgende Resultate:

I. 2,98 Grm. Salz, mit rauchender Salpetersäure erhitzt und salpetersaurem Baryt gefällt, gaben: 2,22 Grm. schwefelsauren Baryt.

4,81 Grm. Salz mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, gaben 2,68 Grm. Chlornatrium = 0,970 Natron.

II. 3,74 Grm. Salz mit Chlorgas erwärmt und salpetersaurem Baryt gefällt gaben 3,12 Grm. schwefelsauren Baryt.

Da die beiden Bestimmungen der schwefligen Säure in diesem Salze mit einander übereinstimmten, so durfte ich den Verlust als Wasser berechnen.

Die angegebenen Versuchszahlen führen zu folgenden Procenten:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
1 Aeq. schweflige Säure	401,20 —	20,90 —	20,47 —	20,24
1 „ Natron	390,90 —	20,41 —	20,16	
10 „ Wasser	1125,00 —	58,69 —	59,37	
	1917,10	100,00	100,00.	

Dieses Salz besitzt dieselbe Constitution, wie das kohlensaure Natron des Handels, wie folgende Vergleichung zeigt:

$$NaO, SO_2 + 10\ HO$$
$$NaO, CO_2 + 10\ HO.$$

Saures schwefligsaures Natron.

Gay-Lussac und Welter haben eine genaue Beschreibung dieses Salzes gegeben. Sie erhielten es durch Sättigung einer Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure, in krystallinischer Form und ohne Reaction auf Lackmuspapier. Ich erhielt es in ähnlicher Weise in undurchsichtigen Krystallen, deren Form ich nicht bestimmen konnte. Aus einer mit schwefliger Säure übersättigten Natronlösung wird es durch Alkohol körnig gefällt. Es ist in Wasser etwas weniger löslich als das entsprechende Bicarbonat, hat eine saure Reaction und einen unangenehmen Schwefelgeschmack. An der Luft entweicht nach einiger Zeit schweflige Säure, beim Erhitzen in einer Röhre erleidet es dieselbe Zersetzung wie das entsprechende Kalisalz; es decrepitirt und zerfällt, nachdem es sein Wasser abgegeben hat, in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Schwefel.

$$2\ (NaO, 2\ SO_2 + HO) = 2\ HO + SO_2 + S + 2(NaO, SO_3).$$

I. 1,010 Grm. trocknen Salzes mit Salpetersäure erwärmt u. s. w. gaben 2,215 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,670 Grm. Salz gaben 1,105 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 1,898 Grm. Salz mit Salpetersäure behandelt, gaben 4,201 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
2 Aeq. schweflige Säure	802,4	61,42	60,20	60,85
1 „ Natron	390,9	29,96	29,04	
1 „ Wasser (Verlust)	112,5	8,62	10,76	
	1315,8	100,00	100,00.	

Dieses Salz entspricht dem Bicarbonat Grahams:

$$NaO, SO_2 + HO, SO_2$$

$$NaO, CO_2 + HO, CO_2.$$

Clark erhielt ein saures, schwefligsaures Natron mit 9 At. Wasser:

$$NaO, SO_2 + HO, SO_2 + 8\ HO$$

analog dem kohlensauren Salze:

$$NaO, CO_2 + HO, CO_2 + 8\ HO.$$

Bei der Bestimmung der Basis in den sauren, schwefligsauren Salzen, in der Form von schwefelsauren Salzen, ist es vortheilhaft, ein Stück trocknen, kohlensauren Ammoniaks in den nahe rothglühenden Tiegel zu werfen. Der Ueberschufs der Schwefelsäure entweicht in Verbindung mit Ammoniak, und ein neutrales Salz bleibt zurück. Wird das Kali oder Natron als Chlormetall bestimmt, so mufs man die Vorsicht gebrauchen, keine höhere Temperatur als anfangende Rothglühhitze zu geben, weil sich sonst leicht kleine Quantitäten verflüchtigen.

Ammoniaksalze.

Die Darstellung der schwefligsauren Ammoniaksalze ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Verbindungen, welche ich aus wässeriger Lösung erhielt, waren in so hohem Grade zerfliefslich, dafs an eine Analyse nicht zu denken war. Erst als ich meine Zuflucht zu Alkohol und Aether nahm, war ich so glücklich, meinen Zweck zu erreichen. Das Ammoniak wurde stets als

Ammoniumplatinchlorid gefällt und mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgesüfst. Diese Methode liefert sehr genaue Resultate.

Schwefligsaures Ammoniak.

Ich leitete schweflige Säure und Ammoniak, beide in feuchtem Zustande, durch absoluten Alkohol; nach Verlauf von etwa 10 Minuten erfüllte sich die Flüssigkeit mit weifsen, seideglänzenden Krystallen. Ich liefs das Ganze zwei Tage lang stehen, filtrirte alsdann das Salz ab und trocknete es zwischen Fliefspapier. Es ist von stark alkalischer Reaction, besitzt einen unangenehmen, kaustischen Geschmack und löst sich nur langsam im Wasser auf. Die folgende Analyse wurde sogleich nach dem Trocknen vorgenommen, um wo möglich Zersetzung zu vermeiden.

1,274 Grm. Salz mit rauchender Salpetersäure erhitzt und mit salpetersaurem Baryt gefällt, gaben 2,1875 Grm. schwefelsauren Baryt.

2,002 Grm. Salz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und gefällt, gaben 6,44 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

Den Verlust nahm ich als Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

					Theorie		Versuch
1	Aeq. schweflige Säure	401,2	—		47,754	—	47,200
1	„ Ammoniak	213,2	—		45,439	—	24,830
2	„ Wasser	225	—		26,808	—	27,970
		839,4	—		100,000	—	100,000.

Formel des Ammoniaksalzes:

$$NH_3, SO_2 + 2 HO \text{ oder } NH_4O, SO_2 + HO.$$

Dieses Salz, welches eine *starke alkalische* Reaction besitzt, lieferte beim Erhitzen in einer Retorte zuerst Wasser, alsdann eine grofse Menge Ammoniak. Als die Temperatur noch weiter gesteigert wurde, sammelte sich in dem Hals der Retorte ein schönes, seideartiges Sublimat, welches geröthetes Lackmuspapier nicht wieder bläute. Auf diese Weise sublimirt allmälich das

ganze Salz; bei der Zersetzung wird keine Spur von Schwefelsäure gebildet, wovon ich mich durch den Versuch überzeugte. Der Niederschlag, welchen Chlorbarium in der Auflösung des Sublimats hervorbringt, ist vollkommen löslich in Chlorwasserstoffsäure.

Das Sublimat löst sich in Alkohol, an der Luft entweicht aus dieser Lösung schweflige Säure, gerade so, wie diefs bei dem Salze der Fall ist, welches ich zunächst beschreiben werde. Die Zersetzung, welche das schwefligsaure Ammoniak bei der Destillation erfährt, veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$3\,(NH_4O,\ SO_2) + 4\,HO = 3\,HO + NH_3 + NH_4O,\ 2\,SO_2$$

Es gelang mir nicht, ein saures Salz aus Alkohol zu erhalten, dieses Salz ist in hohem Grade löslich in dieser Flüssigkeit.

Saures schwefligsaures Ammoniak.

Diefs Salz schlägt sich als ein feiner Gries nieder, wenn feuchtes Ammoniakgas und feuchte schweflige Säure in Aether zusammentreffen. Es hat keine Reaction auf Pflanzenfarben, verliert an der Luft eine grofse Menge schwefliger Säure und verwandelt sich nach einiger Zeit zum grofsen Theil in schwefelsaures Ammoniak. Beim Erhitzen in einer Röhre beschlägt sich der obere Theil derselben mit Wasser, alsdann entweicht schweflige Säure und an den Wänden der Röhre condensirt sich ein schönes Salz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung:

$$2\,(NH_3,\ SO_2) + HO;$$

seine Bildung würde aus folgender Gleichung erhellen:

$$2\,(NH_4O,\ 2\,SO_2) = HO + 2\,SO_2 + 2\,(NH_3,\ SO_2) + HO.$$

Das saure, schwefligsaure Ammoniak ist löslich in Wasser und Alkohol, und besitzt einen kühlenden Salzgeschmack.

Das zur folgenden Analyse verwendete Salz war sorgfältig zwischen Fliefspapier getrocknet worden.

2,103 Grm. Salz, mit rauchender Salpetersäure erwärmt u. s. w., gaben 5,432 Grm. schwefelsauren Baryt.

2,282 Grm. Salz, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und Platinchlorid gefällt, gaben 5,3982 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente; der Verlust ist als Wasser berechnet:

			Theorie		Versuch
2 Aeq. schweflige Säure	802,4	—	71,074	—	70,993
1 „ Ammoniak	213,2	—	18,963	—	18,159
1 „ Wasser	112,5	—	9,963	—	10,848
	1341,3	—	100,000	—	100,000.

Denkt man sich in dieser Verbindung das Ammoniak mit dem Wasser vereinigt, also in der Form von Ammoniumoxyd, so entspricht dieselbe dem wasserfreien sauren Kalisalz:

$$NH_4O, SO_2 + SO_2$$
$$KO, SO_2 + SO_2.$$

Andererseits kann man auch die Verbindung als neutrales, schwefligsaures Ammoniak betrachten, dessen Wasser durch eine aequivalente Menge schwefliger Säure ersetzt ist:

$$NH_4O, SO_2 + HO$$
$$NH_4O, SO_2 + SO_2.$$

Das Wasser oder die schweflige Säure in diesen Salzen kann, wie Berzelius *) erwähnt, durch schwefligsaure Magnesia ersetzt werden, wodurch Doppelverbindungen von Ammoniak und Bittererde entstehen.

Ich leitete nun Ammoniakgas und schweflige Säure trocken durch Aether, um zu sehen, was für eine Verbindung sich unter diesen Umständen erzeuge. Ich war erstaunt, ein Salz von ähnlicher Zusammensetzung zu erhalten, wie das vorhergehende. Es enthielt Wasser, wovon ich mich durch Erhitzen in einer Röhre überzeugte. Wahrscheinlich hatte der Aether, obgleich

*) Lehrbuch der Chemie Bd. IV S. 303.

ich ihn über Kalk rectificirt hatte, Spuren von Wasser zurückgehalten.

Die Analyse des erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate; die Ammoniakbestimmung hatte mein Freund Dr. A. W. Hofmann die Güte für mich auszuführen.

1,971 Grm. Salz gaben, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und Platinchlorid gefällt, 2,093 Grm. Platin.

1,377 Grm. Salz mit Salpetersäure u. s. w. behandelt, gaben 3,497 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,962 Grm. schwefliger Säure.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Theorie		Versuch
2 Aeq. schwefliger Säure	71,074	—	69,87
1 „ Ammoniak	18,963	—	18,46
1 „ Wasser (Verlust)	9,963	—	11,67
	100,00	—	100,00.

Ich bin fest überzeugt, dafs, wollte man die Salze der schwefligen Säure mit Ammoniak zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung machen, man eine eben so zahlreiche Menge von Verbindungen hervorbringen könnte, als die von H. Rose studirte Reihe von kohlensauren Ammoniaksalzen.

Es schien mir nicht uninteressant, die Verbindung kennen zu lernen, welche sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in absolutem Alkohol bildet. Das auf diese Weise erhaltene Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,428 Grm. Salz gaben, nach der Methode von Will und Fresenius, 0,212 Grm. Kohlensäure.

0,553 Grm. Salz gaben 2,800 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,215 Ammoniak.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$2(NH_3, CO_2) + HO,$$

welche Verbindung auch von H. Rose analysirt worden ist. Ich stelle die Versuchsprocente mit den berechneten zusammen:

				Versuch	
			Theorie	Rose	J. S. M.
2 Aeq.	Kohlensäure	550,00	— 50,58	— 50,09	— 49,53
2 „	Ammoniak	426,40	— 39,08	— 39,27	— 38,70
1 „	Wasser	112,50	— 10,34	— 10,64	— 11,77
		1088,90	— 100,00	— 100,00	— 100,00.

(Ueber das wasserfreie, schwefligsaure Ammoniak (NH_3, 2 SO_2) und die kohlensauren Ammoniakverbindungen, welche Rose untersuchte, s. Gmelin's Chemie II. Th. S. 240 u. 865).

Schwefligsaurer Baryt.

Ich erhielt ihn durch doppelte Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit salpetersaurem Baryt als geschmacklosen Niederschlag. In siedendem Wasser suspendirt und mit einem Strom schwefliger Säure behandelt, löst sich dieses Salz nur mit Schwierigkeit auf und setzt sich aus der Lösung wieder in harten, durchsichtigen Nadeln ab, welche sehr luftbeständig sind. Beim gelinden Erhitzen decrepitiren die Krystalle, bei steigender Temperatur entweicht Wasser, schweflige Säure und Schwefel.

2,353 Grm. Salz gaben 2,463 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,678 schweflige Säure und 1,617 Baryt.

Dieses Salz ist auch von Berzelius analysirt worden. Ich füge seine Analyse bei.

				Versuch	
			Theorie	Berzel.	J. S. M.
1 Aeq.	schweflige Säure	401,17	29,53	28,84	28,81
1 „	Baryt	956,88	70,47	69,74	68,73
	Wasser oder Verlust	—	—	1,42	2,46
		1358,05	100,00	100,00	100,00.

Man erhält dieses Salz in sechsseitigen Prismen, wenn man die Lösung in schwefliger Säure gelinde erwärmt und einige Tage der Ruhe überläfst. Das Wasser, welches dieses Salz

enthält, ist nur mechanisch zwischen den Lagerungsflächen eingeschlossen, wie beim Kochsalze.

Das beschriebene Salz entspricht dem neutralen, kohlensauren Baryt:

$$BaO,\ CO_2.$$

Schwefligsaurer Strontian.

Dieses Salz schlägt sich als ein geschmackloses Pulver nieder, wenn schwefligsaures Kali oder Natron mit einem löslichen Strontiansalz vermischt wird. Man erhält es in krystallinischen Körnern, durch Auflösung des Niederschlags in wässeriger, schwefliger Säure, oder wenn man gasförmige schweflige Säure durch in Wasser suspendirten, kohlensauren Strontian leitet. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält diefs Salz kein Wasser mehr; beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und Schwefel. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$SrO,\ SO_2$$

ausgedrückt, es entspricht also dem neutralen Carbonat

$$SrO,\ CO_2.$$

An der Luft verwandelt es sich nur sehr langsam in schwefelsauren Strontian.

Schwefligsaurer Kalk.

Der Niederschlag, welchen man durch Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit Chlorcalcium erhält, löst sich mit Leichtigkeit auf, wenn man ihn in Wasser vertheilt und einen Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit leitet. Die Lösung setzte nach dreitägigem Verweilen über Schwefelsäure sechsseitige Prismen ab. Diese Krystalle besitzen einen zusammenziehenden Schwefelgeschmack; an der Luft überzieht sich ihre Oberfläche mit einer feinen, seideglänzenden Efflorescenz von schwefelsaurer Kalkerde. Beim starken Erhitzen geben sie zuerst Wasser ab, alsdann entweicht schweflige Säure und Schwefel. Der Rückstand besteht vorzugsweise aus Gyps, dem jedoch Spuren von Schwefelcalcium beigemischt sind.

Ich habe nur den Wassergehalt in diesem Salze bestimmt.

2,114 Grm. Salz gaben beim Erhitzen mit chromsaurem Bleioxyd 0,488 Grm. Wasser.

Aus dieser Wasserbestimmung berechnet sich folgende Zusammensetzung:

			Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—	40,86		
1 „ Kalk	356,02	—	36,25		
2 „ Wasser	225,00	—	22,89	—	23,09
	982,19	—	100,00.		

Formel: $CaO, SO_2 + 2 HO$.

Wie bereits erwähnt, sind die schwefligsauren Salze des Baryts, Natrons und Kalks löslich in wässriger, schwefliger Säure, indem sich wahrscheinlich saure Salze bilden. Bemerkenswerth ist auch hier wieder die Analogie dieser Salze mit den correspondirenden, kohlensauren Verbindungen, welche sich in ähnlicher Weise in kohlensäurehaltigem Wasser lösen.

Schwefligsaure Magnesia.

Ich behandelte in Wasser vertheilte, kohlensaure Magnesia mit einem Strome schwefligsauren Gases, wodurch sich die Flüssigkeit gelinde erwärmte und eine gelbgrüne Tinte annahm. Nach einiger Zeit setzte sich ein amorphes Pulver ab, welches ich sammelte und in einem Ueberschusse schwefliger Säure löste; die Lösung stellte ich über Schwefelsäure zum Verdunsten. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich durchsichtige, schiefe, rhombische Prismen gebildet, welche einen unangenehmen, bitterlichen, erdigen Geschmack besafsen, und an der Luft schnell trübe wurden, indem sich schwefelsaure Bittererde erzeugte. Beim Erhitzen bläht sich dieses Salz auf; es entwickelt sich schweflige Säure, so wie etwas Schwefel; im Rückstand bleibt ein Gemenge von Magnesia und schwefelsaurer Magnesia:

$$4 (MgO, SO_2) = SO_2 + S + 2 MgO + 2 (MgO, SO_3).$$

Bei der Analyse des zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes wurden folgende Zahlen erhalten.

1,448 Grm. Salz mit rauchender Salpetersäure erhitzt und salpetersaurem Baryt gefällt, gaben 2,031 Grm. schwefelsauren Baryts.

2,630 Grm. Salz gaben 2,000 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,680 Magnesia.

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Procente, wobei der Verlust als Wasser berechnet wurde.

			Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—	40,25	—	39,22
1 „ Magnesia	258,35	—	25,90	—	25,86
3 „ Wasser	337,5	—	33,85	—	34,92
	997,02	—	100,00	—	100,00.

Die Formel des analysirten Salzes ist demnach:

$$MgO, SO_2 + 3 HO,$$

entsprechend dem kohlensauren Salze:

$$MgO, CO_2 + 3 HO.$$

Fourcroy und Vauquelin analysirten eine schwefligsaure Magnesia mit 4 At. Wasser:

$$MgO, SO_2 + 4 HO.$$

Es existirt ein Doppelsalz von schwefligsaurer Magnesia mit schwefligsaurem Ammoniak, welches einer kohlensauren Verbindung von ähnlicher Constitution entspricht. Ich habe dieses Salz jedoch nicht analysirt, indem ich mir eine Untersuchung der zahlreichen Doppelverbindungen, welche die schweflige Säure bildet, für eine spätere Zeit vorbehalte.

Obgleich die schwefligsaure Magnesia in schwefliger Säure löslich ist, so kann dieses Verhalten doch nicht als ein Beweis für die Existenz eines sauren Salzes angesehen werden. Prof. Graham, dessen Untersuchungen über diese Verbindungen in so hohem Grade geschätzt sind, bemerkt: »Aus theoretischen Gründen sind saure Salze der Magnesia oder der Metalloxyde

aus der Magnesiagruppe von der gewöhnlichen Constitution nicht zu erwarten, denn sie würde Doppelverbindungen von Wasser und einem anderen Gliede der Magnesiagruppe seyn.«

Schwefligsaure Thonerde.

Ich vertheilte Thonerdehydrat (durch kohlensaures Ammoniak aus Alaun gefällt und eine Woche lang mit siedendem, destillirtem Wasser gewaschen) in Wasser und leitete einen Strom schwefliger Säure durch das Gemenge. Die Thonerde löst sich bald auf, und beim Erhitzen der Lösung auf einem Wasserbade schlägt sich ein erdiges Pulver nieder, welches eine Verbindung von Thonerde mit schwefliger Säure ist. Man mufs es aus der heifsen Flüssigkeit abfiltriren, da es sich beim Erkalten wieder darin auflöst.

Dieses Salz ist vor etwa 8 bis 10 Monaten in dem hiesigen Laboratorium von Hrn. Gouggingsperg *) analysirt worden. Da sich noch eine Probe des von ihm dargestellten Salzes vorfand, so habe ich seine Analyse wiederholt. Sie stellte ein mehlartiges Pulver dar von etwas schwefligem Geschmack. Nach längerem Erhitzen entweicht alle Säure und reine Thonerde bleibt zurück.

1,463 Grm. Salz hinterliefsen nach starkem Erhitzen 0,603 Grm. Thonerde.

0,777 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,253 Grm. Wasser.

Der Verlust wurde als schweflige Säure gerechnet.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, die ich mit Gouggingsperg's (welcher das Wasser nicht direct bestimmt) Resultaten zusammenstelle.

---

*) Diese Annal. Bd. XLV S. 132.

	Theorie		Gougginsp.		J. S. M.
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	— 26,86	— 27,295	—	26,245
1 „ Thonerde	171,17	— 43,01	— 43,100	—	41,220
4 „ Wasser	450,00	— 30,13	— 29,605	—	32,535
	1022,34	100,00	100,000		100,000

Formel: $Al_2 O_3, SO_2 + 4 HO$.

Meine Resultate weichen nur wenig von denen Gougginsperg's ab, obgleich das Salz schon so lange aufbewahrt worden war und beweisen mithin die Existenz eines *schwefligsauren* Thonerdesalzes, obgleich Berthier angiebt, dafs sich die *schwefligsaure* Thonerde *als Hydrat* in der schwefligen Säure löse und auch als *solches* beim Erhitzen daraus niederfalle.

Schwefligsaure Beryllerde.

Beryllerde löst sich mit Leichtigkeit in schwefliger Säure, allein die Lösung wird beim Erhitzen nicht gefällt. Berthier (Annal. de Chim. et de Phys. T. L. p. 371).

Schwefligsaure Yttererde.

Entsteht durch Digestion von Yttererdehydrat mit einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser, oder durch Fällung eines löslichen Yttererdesalzes mit einem schwefligsauren Alkali. Weifses Pulver, unlöslich in Wasser, aber theilweise löslich in schwefliger Säure. Beim Verdampfen dieser Auflösung schiefsen Krystalle von schwefelsaurer Yttererde an. Berlin.

Schwefligsaures Ceroxydul.

Wird erhalten durch Auflösung von kohlensaurem Ceroxydul in wässriger, schwefliger Säure. Es krystallisirt in amethystfarbenen Nadeln. Klaproth.

Schwefligsaure Zirkonerde.

Weifs, unlöslich in Wasser. Sehr wenig löslich in wäs-

seriger, schwefliger Säure; fällt beim Aufsieden dieser Lösung nieder. Berthier.

Schwefligsaure Salze des Eisens.

Leitet man einen Strom schwefliger Säure durch frischgefälltes, in Wasser vertheiltes kohlensaures Eisenoxydul, so löst es sich rasch auf und die Flüssigkeit nimmt eine lichtbraune Farbe an. Diese Auflösung zersetzt sich sehr rasch an der Luft unter Sauerstoffaufnahme; schlägt man die Flüssigkeit, sobald alles kohlensaure Eisenoxydul verschwunden ist, mit absolutem Alkohol nieder, so wird ein gelbes, amorphes Pulver gefällt, welches jedoch seine Säure mit derselben Leichtigkeit abgiebt, wie das kohlensaure Salz und in beinahe reines Eisenoxyd übergeht.

(Des von Fordos und Gélis erhaltenen schwefligsauren Eisenoxyduls habe ich bereits im Vorhergehenden gedacht.)

Eisenoxydhydrat löst sich mit großer Leichtigkeit in wässeriger, schwefliger Säure. Calcinirtes Eisenoxyd dagegen wird nur sehr langsam von schwefliger Säure aufgelöst. Im Anfange ist keine Einwirkung wahrnehmbar; läfst man es aber einige Tage lang mit schwefliger Säure in Berührung, so verschwindet es vollständig, und es bildet sich eine farblose Lösung, welche gleiche Proportionen schwefelsauren und schwefligsauren Eisenoxyduls enthält.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\ Fe_2\ O_3 + 4\ SO_2 = 2\ (FeO,\ SO_2) + 2\ (FeO,\ SO_3).$$

Erhitzt man diese Lösung, um den Ueberschufs von schwefliger Säure zu entfernen, und läfst alsdann die Flüssigkeit einige Tage an der Luft stehen, so färbt sie sich hellbraun und setzt eine rothbraune Verbindung ab, welche schweflige Säure und Eisenoxyd enthält. Dr. Koene in Brüssel erhielt auf dem angedeuteten Wege ein Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel:

$$Fe_2\ O_3,\ SO_2 + 7\ HO$$

ausgedrückt wird.

Dieser rothe Niederschlag bildet Doppelsalze von eigenthümlicher Constitution mit den schwefligsauren Alkalien. Ich gedenke auf diese Verbindungen in einer späteren Abhandlung zurückzukommen.

Schwefligsaures Manganoxydul.

Ich erhielt diefs Salz in körnigen Krystallen, indem ich einen Strom schwefliger Säure durch in Wasser vertheiltes, kohlensaures Manganoxydul leitete, die Lösung zum Sieden erhitzte und einige Tage in verkorkten Flaschen sich selbst überliefs. Man erhält es auch als weifses, amorphes Pulver durch Digestion des kohlensauren Salzes mit einer starken Auflösung von schwefliger Säure. Diefs Salz ist Anfangs geschmacklos, aber einige Zeit im Mund behalten, hat es einen sehr widerlichen Metallgeschmack. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; Säuren lösen es unter Entwickelung von schwefliger Säure. Es ist sehr luftbeständig, selbst im Wasserbade erleidet es keine Zersetzung. Dieses Salz ist schon früher von Dr. John analysirt worden, dessen Resultate ich mit den meinigen zusammenstelle.

I. 1,435 Grm. Salz mit Salpetersäure erwärmt etc., gaben 1,894 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 1,510 Gm. Salz auf dieselbe Weise behandelt, gaben 2,002 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,093 Grm. Salz mit chromsaurem Bleioxyd erhitzt, gaben 0,235 Grm. Wasser.

Der Verlust wurde als Manganoxydul berechnet.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

		Theorie		John	J. S. M. I.	J. S. M. II.
1 Aeq.	schweflige Säure	401,17	— 37,42	59,80	36,30	36,47
1 „	Manganoxydul	445,90	— 20,99			21,50
2 „	Wasser	225,00	— 41,59	40,20	—	42,03
		1072,07	100,00	100,00		100,00.

Dr. Thomson in Glasgow analysirte ein kohlensaures Manganoxydul von ähnlicher Constitution, wie sich aus einer Vergleichung der Formeln ergiebt:

$$MnO, SO_2 + 2 HO.$$

$$MnO, CO_2 + 2 HO.$$

Das kohlensaure Manganoxydul giebt, wie das correspondirende schwefligsaure Salz, bei 100° sein Wasser ab, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Erhitzt man das schwefligsaure Manganoxydul heftig an der Luft, so entweicht schweflige Säure, und der dunkelbraune Rückstand besteht vorzugsweise aus Manganoxyd.

Schwefligsaures Nickeloxydul.

Ich leitete einen Strom schwefliger Säure durch eine grofse Menge in Wasser suspendirten Nickeloxydhydrats und erhielt, nachdem sich alles gelöst hatte, eine kleine Quantität eines krystallinischen Pulvers, das nicht merklich löslich war in Wasser, in Salzsäure dagegen unter Entwickelung von schwefliger Säure sich löste.

0,625 Grm. dieses Salzes mit kaustischem Kali gefällt gaben 0,221 Grm. Nickeloxydul.

0,600 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd erhitzt, gaben 0,206 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

			Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—	30,37	—	30,15
1 „ Nickeloxydul	469,68	—	35,37	—	35,52
4 „ Wasser	450,00	—	34,06	—	34,33
	1320,85	—	100,00	—	100,00.

Formel: $NiO, SO_2 + 4 HO.$

Die von dem beschriebenen Salze abfiltrirte Flüssigkeit wurde einige Tage lang über Schwefelsäure gestellt; es schossen sehr schöne, tetraëdrische Krystalle an.

1,0435 Grm. dieses Salzes gaben beim Erhitzen mit chromsaurem Bleioxyd 0,4600 Grm. = 44,08 pC. Wasser.

Da diese Zahlen mit dem Wassergehalt des erwähnten, von Fordos und Gélis analysirten Salzes übereinstimmen (ihre Formel verlangt 43,68 pC. Wasser), so hielt ich es nicht für nöthig, Nickeloxyd und schweflige Säure nochmals zu bestimmen. Beim Erhitzen dieses Salzes in einem Tiegel bleibt ein voluminöser, blasiger Rückstand, welcher vorzugsweise aus Nickeloxydul besteht.

Schwefligsaures Kobaltoxydul.

Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in schwefliger Säure. Die Lösung giebt bei der Behandlung mit Alkohol einen schönen, rothen, flockigen Niederschlag, welcher wahrscheinlich schwefligsaures Kobaltoxydul mit 1 Aeq. Wasser ist, entsprechend dem kohlensauren Salze, welches durch Fällung des salpetersauren Salzes mit kohlensaurem Natron erhalten wird.

Als ich einen Strom schwefliger Säure durch Kobaltoxydul leitete, welches in Wasser suspendirt war, die erhaltene Lösung aufkochte und in einer verschlossenen Flasche sich selbst überliefs, erhielt ich körnige Krystalle, welche bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1,082 Grm. Salz mit rauchender Salpetersäure behandelt etc., gaben 1,080 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,737 Grm. Salz mit chromsaurem Bleioxyd erhitzt, gaben 0,303 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, wobei der Verlust als Kobaltoxydul gerechnet wurde.

			Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—	28,03	—	27,91
1 „ Kobaltoxydul	468,99	—	32,71	—	30,98
5 „ Wasser	562,50	—	39,26	—	41,11
	1432,66	—	100,00	—	100,00.

Formel: $CoO., SO_2 + 5 HO.$

Schwefligsaures Zinkoxyd.

Kohlensaures Zinkoxyd löst sich in reichlicher Menge und unter schwacher Wärmeentwicklung in schwefliger Säure. Beim Abdampfung der Lösung erhält man prismatische Krystalle von unangenehmem, zusammenziehendem Geschmack. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird sowohl von Alkohol, als auch von Aether nadelförmig gefällt. Die Krystalle verwandeln sich an der Luft sehr schnell in schwefelsaures Zinkoxyd. Beim Erhitzen in einem Porcellantiegel entweicht Wasser, schweflige Säure und Schwefel, der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Zinkoxyd Schwefelzink und Zinkoxyd.

Das zwischen Fliefspapier getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1,344 Grm. Salz mit kohlensaurem Kali gefällt, gaben 0,613 Grm. Zinkoxyd.

1,750 Grm. Salz mit Salpetersäure behandelt etc., gaben 2,220 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, wobei der Verlust als Wasser gerechnet ist.

				Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—		35,52	—	35,25
1 — Zinkoxyd	503,23	—		44,56	—	45,61
2 — Wasser	225,00	—		19,92	—	19,14
	1129,40	—		100,00	—	100,00.

Die Formel:

$$ZnO, SO_2 + 2\,HO$$

stimmt mit der von Fordos und Gélis gefundenen überein.

Es dürfte schwierig seyn, ein correspondirendes kohlensaures Zinkoxyd zu erhalten, da die kohlensauren Alkalien bekanntlich kohlensaures Zinkoxyd, in Verbindung mit Zinkoxydhydrat $2\,(ZnO, CO_2) + 3\,(ZnO, HO)$ fällen. Nichtsdestoweniger ist von Smithson ein neutrales kohlensaures Zinkoxyd mit 3 Atomen Wasser erhalten worden.

Schwefligsaures Bleioxyd.

Dieses Salz schlägt sich als weifses, amorphes Pulver nieder, wenn schwefligsaures Natron oder Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd gemischt wird. — Leitet man schweflige Säure über Bleioxyd, so wird sie mit Begierde absorbirt und es bildet sich schwefligsaures Bleioxyd. Das schwefligsaure Bleioxyd ist unlöslich in Wasser, es löst sich nur spärlich in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure. Es ist wasserfrei und geschmacklos. Beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure, es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd, Schwefelblei und Bleioxyd zurück.

$$5\ (PbO,\ SO_2) = SO_2 + 3\ (PbO,\ SO_3) + PbS + PbO.$$

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebig untersuchte ich die Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelblei und fand, dafs sich unterschwefligsaures Bleioxyd bildete, während Schwefel frei ward. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Versetzung:

$$2\ PbS + 3\ SO_2 = 2\ (PbO,\ S_2O_2) + S.$$

Schweflige Säure und Zinn.

Der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinn ist in der Einleitung dieser Abhandlung erwähnt worden; sie wurde von Fourcroy und Vauquelin untersucht, welche fanden, dafs eine Zinnplatte in wässriger, schwefliger Säure eine gelbe Farbe annahm, während sich ein schwarzes Pulver niederschlug, welches aus Schwefelzinn bestand. Ich habe dieses Verhalten nicht näher untersucht.

Verbindungen der schwefligen Säure mit Kupferoxydul.

Wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit einer schwachen Auflösung von schwefligsaurem Kali zum Sieden erhitzt, oder wenn ein Strom schwefliger Säure durch, in Wasser vertheiltes, kohlensaures Kupferoxyd oder Kupferoxyd geleitet wird, so schlägt

sich ein schönes rubinrothes Salz in Gestalt schiefer rhombischer Prismen nieder. Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Umsetzungen:

I. $2\ (CuO,\ SO_3) + 3\ (KO,\ SO_2) = Cu_2O,\ SO_2 + 3\ (KO,\ SO_3) + SO_2$.

II. $3\ (CuO,\ CO_2 + CuO,\ HO) + 4\ SO_2 = 2\ (Cu_2O,\ SO_2) + 2\ (CuO,\ SO_3) + 3\ HO + 3\ CO_2$.

III. $3\ CuO + 2\ SO_2 = Cu_2O,\ SO_2 + CuO,\ SO_3$.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol zu einer der eben erwähnten Lösungen wird ein braungelber Niederschlag gefällt, welcher durch Aufsieden krystallinisch wird. Leitet man schweflige Säure in Wasser, in welchem nur wenig Kupferoxyd vertheilt ist, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne nickelgrüne Farbe an, und setzt beim langsamen Verdunsten auf einem Sandbade nach einigen Tagen grofse, schöne, purpurne Krystalle ab. Gepulvert sind sie roth.

Wird dieses Salz eine Zeitlang mit Wasser gekocht, so geht fast alle Säure weg; das zurückbleibende Oxydul hat eine hellere Farbe. In einem Tiegel erhitzt, wird es zersetzt, schweflige Säure und Schwefel entweicht, und der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Schwefelkupfer.

Bei der Analyse werden folgende Zahlen erhalten:

1,347 Grm. Salz mit kaustischem Kali gefällt, gaben 0,476 Grm. Kupferoxyd.

2,377 — — mit Salpetersäure erhitzt u. s. w. gaben 2,463 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,466 — — mit chromsaurem Bleioxyd erhitzt, gaben: 0,119 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$Cu_2O,\ SO_2 + HO$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

				Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—	28,56	—	28,51
1 — Kupferoxydul	891,40	—	63,43	—	63,35
1 — Wasser	112,5	—	8,01	—	8,11
Verlust					00,03
	1405,07	—	100,00	—	100,00.

Das schwefligsaure Kupferoxydul ist schon früher von Chevreul analysirt worden, allein die Formel:

$$4\ Cu_2O,\ 5\ SO_2 + 5\ HO,$$

welche aus seinen Versuchen abgeleitet worden ist, scheint mir in hohem Grade unwahrscheinlich.

Durch Zusatz von schwefligsaurem Kali zu ziemlich concentrirten Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erhält man einen gelblichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach Berzelius und Graham durch die Formel:

$$2\ (KO,\ SO_2) + Cu_2O,\ SO_2$$

ausgedrückt wird.

Wird dieses Salz mit Wasser gekocht, so wird alles schwefligsaure Kali entfernt, und das rothe Salz bleibt zurück. Nach längerem Sieden erhält man reines Kupferoxydul. Schwefelkupfer wird nach meinen Versuchen von schwefliger Säure nicht angegriffen.

Schwefligsaures Wismuthoxyd.

Man erhält es beim Durchleiten von schwefliger Säure durch das salpetersaure Salz. Unlöslich in Wasser und einem Ueberschufs von schwefliger Säure. Es besitzt einen unangenehmen Geschmack und entläfst beim Erhitzen beinahe seinen ganzen Säuregehalt. Ich habe es nicht analysirt.

Schwefligsaures Silberoxyd.

Dieses Salz wird sehr leicht erhalten durch sorgfältiges

Vermischen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit wässriger schwefliger Säure. Es bildet einen weifsen, dem Chlorsilber ähnlichen, in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag, welcher sich bei Gegenwart eines Ueberschusses von schwefliger Säure zersetzt. Es besitzt einen unangenehmen Geschmack und nimmt an der Luft eine dunkle purpurne und zuletzt schwarze Farbe an. In einem Tiegel bis zu anfangendem Glühen erhitzt, entwickelt es schweflige Säure, und es bildet sich etwas schwefelsaures Silberoxyd, welches erst bei voller Rothglühhitze alle Schwefelsäure und allen Sauerstoff abgiebt.

I. 2,460 Grm. Salz zum Glühen erhitzt, gaben 1,811 Grm. Silber = 1,944 Grm. Silberoxyd.

2,460 Grm. Salz verloren demnach 0,649 Grm. schweflige Säure + Sauerstoff = 0,520 Grm. schweflige Säure.

II. 1,790 Grm. Salz mit Salpetersäure behandelt etc. gaben 1,720 Grm. Chlorsilber = 1,392 Grm. Silberoxyd.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$Ag\,O,\ S\,O_2$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	Mittel
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	21,65	21,14		
1 — Silberoxyd	1451,60	78,35	79,02	77,76	78,39
	1852,77	100,00	100,16.		

Das entsprechende kohlensaure Silberoxyd hat die Formel:

$$Ag\,O,\ C\,O_2.$$

Das schwefligsaure Silberoxyd löst sich in schwefligsauren Alkalien, allein die Doppelsalze, welche auf diese Weise gebildet werden, sind so wenig stabil, dafs ich sie nicht untersucht habe.

Platin und schweflige Säure.

Leitet man schweflige Säure durch Wasser, in welchem sehr fein zertheiltes Platin suspendirt ist, so erfolgt keine Einwirkung, behandelt man dagegen Platinchlorid mit schwefliger Säure, so wird es sehr bald entfärbt, und die Flüssigkeit liefert bei der Behandlung mit kohlensauren Alkalien eigenthümliche Doppelverbindungen, welche theilweise schon von anderen Chemikern analysirt worden sind, theilweise gegenwärtig im Laboratorium zu Giefsen von Herrn Dr. Peyrone untersucht werden.

Litton und Schnedermann*) erhielten zwei Doppelverbindungen des schwefligsauren Platinoxyduls mit Natron. Die erste ist weifs und bildet sich, wenn Platinchlorid mit schwefliger Säure gesättigt und alsdann mit kohlensaurem Natron behandelt wird. Die zweite besitzt eine gelbe Farbe und wird durch Digestion der ersten Verbindung mit schwacher Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure erhalten. Die Zusammensetzungen der beiden Salze werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

I. $2\,(3\,NaO,\,SO_2 + PtO,\,SO_2) + 3\,HO$

II. $NaO,\,SO_2 + PtO,\,SO_2 + HO$.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser sehr merkwürdigen Verbindungen verweise ich auf die interessante Abhandlung der gedachten Chemiker.

Das schwefligsaure Platinoxydul-Ammoniak ist von Böckmann**) analysirt worden. Es fällt in krystallinischer Form, wenn man mit schwefliger Säure gesättigtes Platinchlorid durch Ammoniak neutralisirt und mit absolutem Alkohol fällt. Nach Böckmanns Analyse hat es folgende Zusammensetzung:

$$PtO,\,SO_2 + NH_4O,\,SO_2.$$

Döbereiner***) hat ein schwefligsaures Platinoxyd erhal-

*) Diese Ann. Bd. XLII. S. 316.

**) Liebig, Traité de chim. org. Paris 1840. p. 102.

***) Erdm. Journ. für prakt. Chem. Bd. XV. Seite 215.

ten. In seiner Abhandlung bemerkt er, dafs das Platinoxyd, welches in allen Säuren sehr schwer löslich ist, sich mit der schwefligen Säure zu einem löslichen Salze verbindet. Die Eigenschaften des schwefligsauren Platinoxyds sind so merkwürdig, dafs ich Folgendes aus Döbereiners Abhandlung ausziehe.

1) Die Lösung des schwefligsauren Platinoxyds trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

2) Sie ist sehr sauer und verändert sich an der Luft nicht.

3) In hoher Temperatur zersetzt sich das Salz in Schwefelsäure und metallisches Platin.

4) Beim Vermischen mit Zinnchlorid färbt es sich tiefroth und eine grofse Menge schwefliger Säure entweicht.

5) Es wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch Schwefelsäure zersetzt.

6) Durch die Einwirkung von Goldchlorid zerfällt es in Platinchlorid und Schwefelsäure, während sich metallisches Gold niederschlägt.

Formel: $Pt\,O_2 + 2\,SO_2$.

Ich habe mich einige Zeit mit dieser Verbindung beschäftigt, bin jedoch noch nicht zu exacten Resultaten gelangt.

Schwefligsaures Antimonoxyd.

Man erhält es durch Digestion von Antimonoxyd mit wässeriger schwefliger Säure, oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Antimonchlorid. Es ist unlöslich in Wasser. Berzelius.

Schwefligsaures Chromoxyd.

Ich fand, dafs das Chromoxyd sich mit Leichtigkeit in schwefliger Säure löst, und bei der Behandlung mit Alkohol oder bei gelindem Erhitzen ein weifslichgrünes Pulver absetzt. Dieser Niederschlag besitzt einen unangenehmen Schwefelgeschmack, und entläfst beim Erhitzen reichliche Mengen von schwefliger Säure. Berthier fand, dafs sich beim Einleiten von schwefliger

Säure in eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali, ein beträchtlicher brauner Niederschlag bildete, welcher sich schnell grün färbte und sich allmälig zu einer grünen Flüssigkeit löste, welche Schwefelsäure, Unterschwefelsäure und schweflige Säure enthielt. Beim Aufsieden der Flüssigkeit entwickelte sich schweflige Säure und beinahe alles Chrom schlug sich in Form eines basischen Salzes nieder.

Schwefligsaures Uranoxyd.

Rammelsberg, der jüngst eine sehr interessante Arbeit über die Uransalze*) veröffentlicht hat, giebt eine Analyse des schwefligsauren Uranoxyduls an, welches man erhält, wenn neutrales schwefligsaures Natron mit Uranchlorür vermischt wird. Es entwickelt sich schweflige Säure, und es fällt ein graugrüner, in Säuren sehr löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen dieser Verbindung entweicht die schweflige Säure, im Rückstand bleibt Uranoxydul, oder Oxyduloxyd, wenn die Luft Zutritt hatte. Seine Zusammensetzung ist nach Rammelsberg:

$$2\,UO, SO_2 + 2\,HO.$$

Das schwefligsaure Uranoxyd fällt in Gestalt eines schönen hellgelben, flockigen Niederschlages, wenn das salpetersaure Salz mit schwefligsaurem Ammoniak vermischt wird. Es ist sehr luftbeständig und zersetzt sich beim Erhitzen in schweflige Säure, welche entweicht und einen braunen Rückstand, der wahrscheinlich Uranoxyduloxyd ist. Man erhält dasselbe Salz, wenn schweflige Säure durch in Wasser vertheiltes Uranoxydhydrat geleitet wird.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

1,275 Grm. Salz mit Salpetersäure behandelt etc. gaben 0,682 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,187 Grm. schweflige Säure.

---

*) Poggendorfs Ann. 1843. Nr. II. Seite 17.

1,491 Grm. Salz mit chromsaurem Bleioxyd erhitzt, gaben 0,201 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, wobei der Verlust als Uranoxyd gerechnet wurde.

			Theorie		Versuch
1 Aeq. schweflige Säure	401,17	—	15,83	—	14,70
1 — Uranoxyd	1800,00	—	70,89	—	71,72
3 — Wasser	337,50	—	13,28	—	13,58
	2538,67	—	100,00	—	100,00.

Formel: $U_2\ O_3,\ S\ O_2 + 3\ H\ O$.

Schwefligsaures Titanoxyd.

Titanoxydhydrat ist nur wenig löslich in wässriger, schwefliger Säure. Beim Aufsieden der Lösung schlägt sich das schwefligsaure Salz nieder. Berthier.

Ich bemühte mich, schwefligsaures Aethyloxyd darzustellen, indem ich trockne schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure in absoluten Alkohol leitete, und alsdann Wasser zusetzte, gelangte jedoch auf diesem Wege nicht zu dem erwünschten Resultat. Ich war nicht glücklicher, als ich die Mischung vor der Behandlung mit Wasser destillirte.

Die Bestimmungen der schwefligen Säure in den voranstehenden Analysen liegen stets unter den berechneten Werthen und zwar aus folgenden Gründen: 1) weil alle Salze immer mehr oder weniger Schwefelsäure enthalten, was bei der Analyse nicht in Anschlag gebracht werden kann, 2) weil bei der Umwandlung der schwefligsauren Salze in schwefelsaure, vermittelst Salpetersäure stets eine kleine Menge schwefliger Säure entweicht. Dasselbe findet statt, wenn man Chlor durch die Auflösung eines schwefligsauren Salzes leitet. Die sich bildende freie Chlorwasserstoffsäure treibt stets eine kleine Menge schwefliger Säure aus.

Die Resultate werden genauer, wenn man die schweflige Säure mit salpetersaurem Baryt fällt und dann mit Salpetersäure oder Chlor behandelt.

Aus den voranstehenden Bemerkungen stellt sich, wie ich hoffe, die Analogie in der Zusammensetzung der schwefligsauren und kohlensauren Salze auf eine unzweifelhafte Weise heraus. Ich gedenke auf diesen interessanten Gegenstand nochmals zurückzukommen, und in einer zweiten Abhandlung noch gewichtigere Gründe für meine ausgesprochenen Ansichten niederzulegen. Ich schliefse mit einer Zusammenstellung der analysirten Verbindungen und der correspondirenden kohlensauren Salze.

Schwefligsaure Salze.	Correspondirende kohlensaure Salze.
$KO, SO_2 + 2 HO$	$KO, CO_2 + 2 HO$
$KO, SO_2 + HO. SO_2$	$KO, CO_2 + H,O CO_2$
$KO, SO_2 + SO_2$	fehlt
$NaO, SO_2 + 10 HO$	$NaO, CO_2 + 10 HO$
$NaO, SO_2 + HO, SO_2$	$NaO, CO_2 + HO, CO_2$
$NaO, SO_2 + HO,SO_2+8HO$	$NaO CO_2+HO,CO_2+8HO.$

Ich kenne keine Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak, welche den von mir analysirten schwefligsauren Salzen entsprechen.

BaO, SO_2	BaO, CO_2
SrO, SO_2	SrO, CO_2
$CaO, SO_2 + 2 HO$	fehlt
$MgO, SO_2 + 3HO$	$MgO, CO_2 + 3 HO$
$Al_2 O_3, SO_2 + 4 HO$	fehlt
$FeO, SO_2 + 3 HO$	fehlt
$MnO, SO_2 + 2 HO$	$MnO, CO_2 + 2 HO$
$NiO, SO_2 + 4 HO$	fehlen
$NiO, SO_2 + 6 HO$	
$CoO, SO_2 + 5 HO$	
$ZnO, SO_2 + 2 HO$	fehlt
PbO, SO_2	PbO, CO_2
$Cu_2O, SO_2 + HO$	fehlt.
AgO, SO_2	AgO, CO_2
$2 UO, SO_2 + 2 HO$	fehlen.
$U_2 O_3, SO_2 + 3 HO$	

Die schwierigste Aufgabe dürfte seyn, die den schwefligsauren Salzen entsprechenden kohlensauren Verbindungen des Platins und der Thonerde hervorzubringen.

Arsenfreies Antimon;
von *J. Liebig.*

Im zweiten Bande der fünften Auflage seines Lehrbuches bemerkt Berzelius nach Beschreibung meiner Methode zur Darstellung eines arsenrfeien Antimons (Schmelzen des Regulus mit Schwefelantimon und kohlensaurem Natron): „Es ist jedoch nicht so arsenfrei, wie das nach Wöhler's Methode erhaltene.“

Wenn ich den Sinn dieser Phrase recht verstehe, so will sie sagen, dafs das nach meiner Methode gereinigte Metall nicht arsenfrei erhalten werde. So sehr ich nun auch geneigt bin, Streitigkeiten zu vermeiden, wenn meine theoretischen Ansichten angegriffen werden, so kann ich doch um der Sache und der Wahrheit willen nicht stillschweigen, sobald die Existenz von Thatsachen, die ich ermittelt habe, ohne allen Grund in Zweifel gezogen wird. Die von mir beschriebene Methode ist in dem hiesigen Laboratorium viele hundert Mal in Anwendung gekommen und hat niemals fehlgeschlagen, sie ist an andern Orten wiederholt und geprüft worden und hat stets ein arsenfreies Antimon geliefert. Aufser einigen Bemerkungen von Buchner (Repert. neue Reihe VIII, p. 266) ist mir gegen die Methode in der chemischen Literatur nichts zu Gesicht gekommen, und die Anstände Buchner's bezogen sich keineswegs auf einen nicht entfernbaren Arsengehalt, sondern auf gröfseren Gewichtsverlust und andere Dinge, die ich später in diesen Annalen (Bd. XXII. p. 58) besprochen habe. Nach allem diesem kann ich nicht begreifen, worauf sich das Verdammungsurtheil dieser Methode von Berzelius stützt.

Scheidung des Kobalts vom Nickel;
von *J. Liebig.*

In seinem Jahresberichte (23. Jahrgang p. 177) bemerkt Berzelius bei Beschreibung meiner Methode, Kobalt vom Nickel mittelst Cyankalium zu trennen, Folgendes: „Er (Liebig) giebt ferner an, dafs er das Cyankalium als chemisches Scheidungsmittel angewandt und führt als Beispiel eine Methode an, um Kobalt vom Nickel zu scheiden &c. Ein geübtes Auge entdeckt leicht, dafs sie in der Wirklichkeit bei Analysen noch nicht versucht worden ist, wobei aufserdem ja nach der ungleichen relativen Quantität der Metalle verschiedene Methoden befolgt werden müssen, und dafs sie mit Schwierigkeiten und Unsicherheiten verknüpft ist, die bei der gewöhnlichen Methode mit Ammoniak und Kali nicht in demselben Grade vorkommen.“

Ganz abgesehen davon, dafs Berzelius meine Methode in seinem Berichte unrichtig angiebt und beschreibt, ist diefs nicht das erste Beispiel, worin er seinen früher so würdig verfochtenen Grundsätzen, nur Thatsachen und nicht Meinungen sprechen zu lassen, untreu geworden ist. Ich meine, es wäre besser gewesen, einen Versuch zu machen, als eine Meinung zu äufsern, die sich auf eine ganz unrichtige Auffassung stützt; Berzelius würde alsdann höchst wahrscheinlich und zwar mit Hülfe dieser Methode gefunden haben, dafs man mit Ammoniak und Kali Nickel von Kobalt nur höchst unvollständig scheiden kann, indem das zurückbleibende Kobaltoxyd entweder Nickel, oder das gefällte Nickeloxyd Kobaltoxyd enthält. Ich bin bekanntlich Lehrer der Chemie an einer Universität und unterrichte jährlich im Durchschnitt über hundert Studirende in der Kunst, Mineralien zu zerlegen und unter andern auch Nickel

vom Kobalt zu trennen. Meine, wie Berzelius meint, nur auf dem Papier bestehende Methode wird also sehr oft geprüft und immer ist bis jetzt gefunden worden, dafs sie durch keine bessere ersetzt werden kann, vielleicht weil sie auf einem richtigeren Scheidungsprincipe wie die andern Methoden beruht. Ich kann nur bedauern, dafs Berzelius den Versuchen von Fresenius und Haidlen über die Anwendung des Cyankaliums in der chemischen Analyse, so wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, denn es liegt in denselben die gröfste Bereicherung, welche der Mineralanalyse in den letzten Jahren an allgemeinen Scheidungsmitteln zu Theil geworden ist.

Berzelius und die Probabilitätstheorien.

von *J. Liebig.*

In den beiden vorstehenden Notizen habe ich einige Beispiele des Einflufses angeführt, welchen eine zufällige Nichtübereinstimmung in unsern chemisch - physiologischen und theoretisch-chemischen Ansichten auf die Beurtheilung meiner Arbeiten von Seiten Berzelius in seinen Jahresberichten ausgeübt hat.

Wenn ein Anderer wie Berzelius mir den Vorwurf gemacht hätte (19. Jahresbericht S. 272), „dafs die chemische Schule zu Giefsen, sich gern durch neue Theorien auszeichnen möchte, die aber häufig mehr von Geist und lebhafter Einbildungskraft, als von gründlicher Beurtheilung zeugen,“ würde dieser Vorwurf nicht mit Beschämung zurückgenommen werden müssen durch die einfache Kenntnifsnahme der Beurtheilungen meiner Arbeiten von Berzelius in den fünfzehn vorangehenden Jahresberichten, in welchen von dieser Neigung zu grundlosen Theorien nie die Rede war. Sollte man nicht voraussetzen dürfen, dafs sich, wäre ein Grund dieses Vorwurfs

vorhanden gewesen, in fünfzehn Jahren eine Spur davon hätte zeigen müssen? Läfst sich diefs Verfahren nur im Entferntesten in Uebereinstimmung mit dem bringen, was er S. 576 des 13. Jahrganges sagt : „Ungleiche Ansichten zwischen zwei Freunden müssen niemals als Beweis einer veränderten Achtung und Ergebenheit oder Erkaltung der Freundschaft betrachtet werden. Es ist ein Unglück, wenn diefs geschieht, aber die Interessen der Wissenschaft müssen niemals aus persönlichen Rücksichten bei Seite gesetzt werden.“ War es recht gehandelt, oder zeugte es von Achtung oder nur von Wohlwollen, als sich die Ansicht über die Existenz „der so wunderlich zusammengesetzten Basis,“ auf welche sich der obige Vorwurf bezieht, durch Reiset's Entdeckung bestätigte, dafs er ihn auf der chemischen Schule zu Giefsen lasten liefs?

Was nur denkbarer Weise geschehen konnte, um diese sich jährlich wiederholenden Verletzungen, um ein offenes Entgegentreten von meiner Seite zu vermeiden, habe ich redlich gethan. Ich habe Berzelius brieflich auf seine Ungerechtigkeit aufmerksam gemacht und ihm erklärt, dafs ich ihm gegenüber mich aller Waffen der Vertheidigung oder Zurückweisung begäbe, dafs ich mich nie entschliefsen könne, ihm feindlich entgegenzutreten. Alles diefs ist völlig fruchtlos gewesen. Anstatt einen einfachen Bericht über meine Arbeiten oder die des hiesigen Laboratoriums abzustatten, findet sich einer jeden eine ungerechte oder verwundende Bemerkung angehängt. Ich habe diefs vier Jahre lang über mich ergehen lassen, ohne ein Wort darüber zu äufsern, allein jetzt, wo ich sehe, dafs diese unversöhnliche Stimmung sich in seinem Handbuche in ganz gleicher Weise offenbart, in einem Werke, was die Tendenz eines Gesetzbuches und nicht einer flüchtigen Zeitschrift an sich trägt, nachdem er in dem letzten Berichte (23. Jahrgang) alle Grenzen der Billigkeit und Schicklichkeit hintenansetzt, jetzt bleibt mir nach einem, ich kann wohl sagen, schweren Kampfe nichts anderes

übrig, als mich gegen seine Angriffe zu vertheidigen, jetzt, wo ich einsehe, dafs es ein Unglück wäre, die Interessen der Wissenschaft persönlicher Rücksichten wegen bei Seite zu setzen.

In den letzten Jahren, wo Berzelius aufhörte, experimentellen Antheil an der Lösung der Fragen der Zeit zu nehmen, wandte sich seine ganze Geisteskraft theoretischen Speculationen zu, aber ungeschützt und nicht getragen durch eigne Anschauung, fanden seine Ansichten keinen Widerhall oder Anklang in der Wissenschaft. So lange sich die Forschungen in seinem eignen Gebiete bewegten, waren die von ihm darin erworbenen Erfahrungen leuchtende Führer in der wissenschaftlichen Richtung, allein ein neues und ihm fremdes Feld ist seitdem mit Nutzen bebaut worden, neue Erscheinungen wurden entdeckt, widersprechend früheren Ansichten, unerklärbar durch die bis dahin gemachten Erwerbungen in der Wissenschaft. Auf sie gestützt, machten sich neue und geänderte Betrachtungsweisen geltend, unwiderstehlich für alle diejenigen, welche ihre Bedeutung durch eigene Forschung erkannt hatten, und es ist nun der Kampf der früheren mit den neuen Ansichten, die als eine natürliche Folge des Fortschrittes sich entwickeln mufsten, welchen Berzelius einseitig begonnen hat, ein Kampf, dessen Endresultat sich leicht voraussehen läfst.

Zur Zeit seines ersten Auftretens in der Wissenschaft herrschten Ansichten, die Berzelius kein Bedenken trug, im Interesse der Sache zu bekämpfen; er that noch weit mehr; die Geschichte der Wissenschaft zeigt, mit welchem Erfolge es ihm *durch seine Untersuchungen* gelang, bessere an ihre Stelle zu setzen. In der naturgemäfsen Erweiterung und tieferen Begründung der Wissenschaft liegt es, dafs viele seiner Ansichten das Schicksal derer haben werden, die vor ihm bestanden; von ihnen aus müssen sich bessere und der Wahrheit' die wir suchen, näher stehende entwickeln. Sie zu bekämpfen

mit Gründen älterer Beobachtungen, ohne eigene Untersuchungen, diefs war der Weg, den Berzelius neuerdings einschlägt, ein Weg, der voraussichtlich nicht zum Ziele führen kann.

Jeder Autor einer langen und mühsamen Untersuchung nimmt gewifs das erste Recht in Anspruch, Folgerungen daran zu knüpfen und Schlüsse daraus zu ziehen, die Zusammensetzung der entdeckten Körper zu interpretiren und ihnen einen Ausdruck zu geben. Was war nun der Antheil, den Berzelius an diesen Untersuchungen nahm? Zeigte er durch neue Versuche die Unrichtigkeit dieser Ausdrücke, bewies er die Falschheit der Folgerungen und Schlüsse durch den Widerspruch mit seinen eignen Erfahrungen? Alles diefs geschah nicht. Warum, aus welchen Gründen nun ändert er die Formeln der Chloräther-verbindungen von Malaguti, der Naphthalinverbindungen von Laurent, der Benzoylverbindungen und der aus der Harnsäure hervorgehenden Producte nach einer bis dahin beispiellosen Willkür um! warum nimmt er in die Constitution dieser Körper Verbindungen auf, die entweder gar nicht existiren, oder deren Existenz höchst zweifelhaft ist; hat nicht seine Festsetzung der Formeln für Cerebrot, Cephalot und Stearoconot, die Aufstellung der Piotin-, Unterpiotin- und Piotinigen Säure gezeigt, wie wenig damit gewonnen wurde, zu welchen Irrthümern der Mangel an eigener Erfahrung in diesem Gebiete ihn verführte.

Keiner von allen denen, deren Arbeiten in dieser Weise von Berzelius in seinem gewifs guten Glauben verbessert wurden, nahm seine Ansichten an, und ein unlösbarer Zwiespalt konnte nicht ausbleiben. Nie, in keinem Verhältnifs, würde Berzelius diese Art von Herrschaft von Andern ertragen, er würde sie mit allen seinen Kräften zurückgewiesen haben. Dafs diefs Letztere bis jetzt nicht geschah, beruhte auf der hohen Achtung, die man für ihn hegt, von der ein Jeder für ihn durchdrungen ist und immer seyn wird, der seine unermefslichen Arbeiten kennt.

Dieser ihm früher so fremden Richtung sich hingebend, machte er aus einem einzelnen Fall der atomistischen Theorie, »dafs gleiche Zusammensetzung nicht gleiche Eigenschaften bedingen könne", die besondere Lehre von den isomerischen Körpern, sie führte ihn zur Erfindung der *katalytischen Kraft.*

Die Eigenschaften des Platins, die Verbindung gasförmiger Körper zu befördern, die der Hefe, den Zucker in Alkohol und Kohlensäure, die der Schwefelsäure, den Alkohol in Aether und Wasser zerfallen zu machen, wichen von den gewöhnlichen Verwandtschaftserscheinungen, von denen z. B., welche die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgas, oder die Verbindung der Schwefelsäure mit Kali begleiten, ab; es waren diefs, damals wenigstens, nach Berzelius Ansicht unbekannte oder unerklärbare Erscheinungen. Womit erleichterte nun Berzelius unsere Forschungen über diese Erscheinungen? Gegen alle Regeln der Naturforschung, gegen alle Logik, betrachtete er die Eigenschaften der Schwefelsäure, des Platins und der Hefe nicht als Effecte verschiedener Ursachen, was einem jeden andern bei so verschiedenartigen Körpern einleuchtend war, sondern er schrieb alle diese so entgegengesetzten Wirkungen einerlei Ursache und zwar einer neuen wiewohl unbekannten zu, deren Abhängigkeit von bekannten Ursachen er zugiebt, mit welcher er aber bei der Besprechung der unermittelten Erscheinungen umgeht wie mit einer Kraft, deren Eigenschaften wir auf das vollkommenste und genaueste kennen.

Wenn Jemand sich die Mühe geben will, in den in der Anmerkung aufgeführten Sätzen*) anstatt *„katalytische Kraft“*

---

*) „Wenden wir uns,“ so sagt Berzelius (15. Jahresbericht S. 244), „mit dieser Idee zu den chemischen Processen in der lebenden Natur, so geht uns hier ein neues Licht auf. Wenn die Natur das Diastas in den Augen der Kartoffeln niedergelegt hat, so werden wir dadurch auf die Art geführt, wie sich die unlösliche Stärke durch katalytische Kraft in Gummi und Zucker verwandelt. Daraus folgt jedoch nicht, dafs dieser

die eigentliche Bedeutung, nämlich *die unbekannte Ursache nicht weiter untersuchter Erscheinungen*" zu setzen, so wird man einsehen, wie wenig durch die Annahme der katalytischen Kraft gewonnen worden ist, man wird zugeben müssen, dafs mit dem Wort an sich allen weiteren Fragen nach der unbekannten Ursache ein Ziel gesetzt wurde, sie schien uns von Anfang an das wiedergeborene Phlogiston zu seyn.

Gewifs konnte mir es Niemand als Verbrechen anrechnen, wenn ich diese Ansichten nicht für zulässig hielt, wenn ich meiner Ueberzeugung folgend, es für einen Mifsgriff erklärte, unsere Zeichensprache zu einem Ausdruck wechselnder, theoretischer Vorstellungen (der Volumtheorie z. B.) zu machen, wenn ich an die Stelle der unklaren Vorstellung über die Ursache des Sättigungsvermögens einer Säure, eine, meiner Ansicht nach, bessere zu setzen, wenn ich einen in seiner Wahrheit unbestreitbaren Satz der Mechanik auf Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen anzuwenden versuchte. Ich habe, auf vor mir unvollkommen studirte Erscheinungen und auf neue Beobachtungen gestützt, eine Theorie der Fäulnifs und Verwesung aufgestellt; ich habe gezeigt, dafs der Humus die Quelle des Kohlenstoffs bei den Vegetabilien nicht seyn kann; ich habe im Verfolg des Studiums der Veränderungen, welche stickstoffhaltige Körper unter dem Einflufs des Wassers und der Luft erleiden, das Am-

---

katalytische Procefs der einzige im Pflanzenleben seyn sollte, wir bekommen im Gegentheil Anlafs, zu vermuthen, dafs in den lebenden Pflanzen und Thieren tausende von katalytischen Processen zwischen den Geweben und Flüssigkeiten vor sich gehen."

S. 352 desselben Jahresberichts sagt er ferner: „Mitscherlich hat gezeigt, dafs die katalytische Kraft der Schwefelsäure durch Concentrirung und Temperaturerhöhung vermehrt wird" &c.

S. 455 (20. Jahrgangs) sagt er: „Seitdem eine katalytische Wirkung durch Berührung zugegeben worden ist (und sie gehört gegenwärtig zu den unbestreitbaren Thatsachen), so ist es unmöglich, zu entscheiden, wo sie an dem chemischen Processe nicht Theil nimmt.

moniak als die letzte und einzige Quelle des Stickstoffs in den Pflanzen erkannt, und der so lange von allen Chemikern und Physiologen verkannten Nothwendigkeit der Alkalien, der alkalischen Erden und der phosphorsauren Salze für das Pflanzenleben zu ihrem Rechte verholfen.

Welchen Zusammenhang haben nun diese Ansichten, welche mit denen von Berzelius im Widerspruche stehen, mit meinen andern Arbeiten? Warum liefert nun jetzt meine Reinigungsmethode des Antimons kein arsenfreies Antimon mehr, warum ist meine Darstellung des Cyankaliums mit Schwierigkeiten behaftet und keine Verbesserung mehr, warum existirt meine Scheidung des Nickels vom Kobalt nur auf dem Papiere?

Warum ruft er uns in physiologischen Untersuchungen unaufhörlich zu, dafs wir nicht über seine vor dreifsig Jahren gemachten Arbeiten hinausgehen dürften?

Sollen wir denn fortfahren, die Blutkörperchen für *Globulin*, den *Käsestoff* für löslich im Wasser zu halten, das *Albumin* als eine Säure und eine Basis gelten zu lassen, in der *Galle* ein Dutzend Körper als Bestandtheile anzunehmen, wenn wir alles dieses jetzt anders finden?

Sollen wir denn fortfahren, die Leber und Nieren in Mörsern zu zerstampfen, um zur Kenntnifs ihrer Zusammensetzung und ihrer Lebensfunctionen zu gelangen?

Was haben denn alle diese Arbeiten der Physiologie genützt? Wie eine schwere und nutzlose Last wurden die Resultate derselben in den Handbüchern nachgeschleppt, durch sie ganz falsche Untersuchungsmethoden in die chemische Physiologie eingeführt, und der Ekel und Widerwillen erzeugt, der die Physiologen gegen die Chemie erfüllte. Welches Licht konnten diese, nach dem Muster von Fourcroy und Vauquelin gemachten Untersuchungen, in den geheimnifsvollen Processen des organischen Lebens verbreiten? Was hatte man von allen diesen Zahlen, die sich nicht an Fragen knüpften, von Untersuchungen ohne Zweck,

ohne alle Methode? Wenn in der Analyse eines Silicates die letzte Aufgabe des Analytikers sich löste, so konnte mit der Reindarstellung der Thierbestandtheile und ihrer Analyse die Aufgabe für den Chemiker erst beginnen. Wenn ich alle diese Resultate verwarf, wenn ich den Chemikern unausgesetzt zurief, dafs die Zahlen zu nichts nütze sind, wenn sie sich nicht an Fragen knüpfen, dafs mit diesen Methoden der Physiologie nicht geholfen werden könne, dafs unsere Arbeiten die der Physiologen vorbereiten müssen, so war ich in meinem Rechte.

Ich sage, ich war in meinem Rechte, nicht wie ein *jeder* Andere im Rechte ist, dessen bessere Einsicht den falschen Weg erkennt und der Andere vor Fehltritten warnt, sondern wie Jemand, der es sich zur Aufgabe seines Lebens gemacht hat, diesen Zustand zum Besseren zu lenken.

Mufs ich Berzelius daran erinnern, was seit zwanzig Jahren von Seiten der chemischen Schule zu Giefsen geschehen ist, ihn, der Alles miterlebt hat, der es nicht so leicht wie die jüngere Generation vergessen dürfte.

Ich will nicht von meinen eignen Arbeiten von der Hippursäure an bis zur Untersuchung des Harns, womit dieses Heft beginnt, ich will nicht von meinen und Wöhler's gemeinschaftlichen Untersuchungen sprechen, ich will ihm aber in's Gedächtnifs zurückrufen, dafs ich in dem Streben nach der Erreichung eines ganz bestimmten Zieles mit dem Anfang begonnen habe. Die fünf ersten Jahre meiner hiesigen Laufbahn waren der unausgesetzten Verbesserung der Analysirmethode gewidmet. Ich müfste mich schämen, Berzelius daran zu erinnern, was sich an diese, an meine Apparate und Verfahrungsweisen seit dieser Zeit geknüpft hat. Ich will weiter gehen und ihm eine Stelle aus einer Abhandlung über einige Stickstoffverbindungen (diese Annal. Bd. X S. 3.) die vor zehn Jahren erschienen ist, citiren, welche ihm mein Ziel und Streben noch klarer und deutlicher machen soll.

»Unsere Einsicht in die geheimnifsvollen Processe etc. des

thierischen Organismus wird eine ganz andere Bedeutung gewinnen, wenn, anstatt uns zu begnügen, die in den verschiedensten Organen vorkommenden Stoffe, in zahlreiche andere Verbindungen zu zerlegen, Verbindungen deren Eigenschaften uns nichts lehren, wenn wir, ohne auf diese Eigenschaften Rücksicht zu nehmen, ihren Veränderungen und Verwandlungen, Schritt für Schritt durch die Elementaranalyse folgen. Indem wir auf diese Weise von einem Ringe zum andern gelangen, nähern wir uns ohne Zweifel dem Punkte immer mehr, von welchem die Kette ausgeht; so unendlich weit er auch entfernt seyn mag, allein wir nähern uns.«

»Wir wissen, dafs der Sauerstoff der Luft zu dem Blute, bei dem Athmungsprocesse in einer bestimmten Beziehung steht, wir weifsen die Veränderungen nach, welche die Luft erleidet, und beobachten die Erscheinungen, die in der Lunge vor sich gehen; wenn es aber der Chemie nicht gelingt, in dem thierischen Körper alle Veränderungen in den Organen und den damit in Wechselwirkung kommenden Stoffen zu verfolgen und Einsicht in dieselben zu erlangen, so lohnt es sich nicht der Mühe, sich damit zu beschäftigen; so viel halte ich für gewifs: der Weg, den man seither eingeschlagen hat, zersplittert die Kräfte ohne reellen Gewinn zu bringen.«

Wenn man diefs mit meinen früheren oder späteren Arbeiten vergleicht, wenn man es zusammenhält mit der Masse von werthvollen Untersuchungen, welche von talentvollen und geschickten jungen Chemikern auf meine Veranlassung, unter meinen Augen ausgeführt worden sind, Arbeiten, welche jeden Bestandtheil der Pflanzen- und Thierwelt umfassen, und einen grossen Theil dessen ausmachen, was man überhaupt davon weifs, so wird ein jeder Wohl- oder Uebelwollende zugestehen, dafs Alle zusammen einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt haben, dafs sie einzelne Glieder der nämlichen Kette sind; die Arbeiten von Demarçay über Galle, die grofsen Untersuchungen über die

fetten Substanzen von Redtenbacher, Bromeis, Varrentrapp, Meyer, der Blut- und Milchbestandtheile von Jul. Vogel, Scherer, Jones, Rochleder und so vielen Anderen, welchen Zweck kann man ihnen vernünftigerweise unterlegen, als die praktische Bethätigung der Grundsätze, von denen ich Anfangs ausging, die ich vor zehn Jahren auf's Klarste entwickelte, denen ich jetzt mit derselben Ueberzeugung wie früher anhänge?

Wäre es mir, um nur ein Beispiel anzuführen, nicht um die Ermittelung der Wahrheit, sondern nur um unnützen Ballast zu thun gewesen, so hätte ich mich mit Demarçay's Zahlen zufrieden geben können, denn sie standen abgerundet da, allein nach Demarçay übernahm Kemp die Arbeit, und erst Theyer und Schlosser gelangten nach diesem durch eine mühsame, jahredauernde Untersuchung zur Erkenntnifs der Natur der Galle, zur Führung des Beweises, dafs sie eine nicht wechselnde Zusammensetzung besitzt, dafs die Gallenblase nicht ein Abtritt ist, in den sich alles ohne Unterschied ergiefst.

In dieser Weise wurde mit jeder einzelnen Thatsache verfahren, ihre Festsetzung und Ermittelung wurde bis zur völligen Erschöpfung aller Anhaltspunkte verfolgt.

Wenn ich nun nach achtzehnjährigen, unausgesetzten Anstrengungen, nach einem Aufwande so vieler Kräfte, unsere Resultate summire und aus der Rechnung ein Facit ziehe, so kommt jetzt ein Mann, mein Freund, die höchste Autorität in der Wissenschaft, und wagt es, den geistigen Ausdruck aller dieser Arbeiten zu einem Spiele der Phantasie zu stempeln. Er nennt unsere Resultate Probabilitätstheorien, weil wir das Herz für eine Druck- und Saugpumpe halten, in dem Sinne, wie man etwa das Auge mit einer camera obscura vergleicht, weil in dem Buche durch einen Druckfehler an einer einzigen Stelle steht, dafs der Harn vom venösen Blute abgeschieden werde, weil wir glauben, dafs das arterielle Blut die Nieren und das venöse die Leber passire, weil ihm alles diefs beweifst, dafs ein Schriftsteller nicht

gehörig die Grundlage der Wissenschaft studirt hat, worin er auftritt *).

Angenommen aber, diese Ansichten seyen crasse Irrthümer, war denn die Feststellung und Vertheidigung derselben das Ziel der Arbeit des Autors? Wenn er die Zusammensetzung der Galle, des Harnstoffs, der Harnsäure, die des Blutes und der Gebilde zu ermitteln, wenn er die Beziehung derselben zu der Nahrung und den Secreten zu erforschen strebte, ist es für seinen Zweck nicht ganz vollkommen gleichgültig, ob der Harn von venösem oder arteriellem Blute abgeschieden wird, ob das Herz eine Druck- und Saugpumpe ist oder nicht?

Wenn der Chemiker behauptet, das Blut erzeuge sich nicht aus Amylon und Zucker, die Galle sey nicht in den Faeces zu finden, sondern trete in Luftform aus; wenn er die Ansicht entwickelt, dafs die Arzneimittel, welche Producte des organischen Lebens sind, einen ähnlichen Antheil an den Processen im Thierorganismus nehmen, wie wir ihn mit Bestimmtheit an allen Nahrungsstoffen des Pflanzenreichs erkannt haben, dafs Harnsäure und Harnstoff Producte des Stoffwechsels sind und nicht direct von den Speisen stammen; wenn er zwischen Nahrung, Wärmeverlust und Kraftverbrauch eine enge Beziehung vor Augen legt, sind denn diefs nach den vorangegangenen Arbeiten wirklich Probabilitätstheorien, Ansichten, welche aus der Luft gegriffen sind? Sollen denn alle Untersuchungen, die seit dreifsig Jahren gemacht worden sind, schlechterdings ohne Resultate geblieben seyn, die einer nützlichen Anwendung fähig wären?

---

*) So haben wir in chemisch-physiologischen Arbeiten gesehen, dafs das »Herz sowohl eine Druckpumpe als auch eine Saugpumpe sey; dafs »der Harn von dem venösen Blut abgeschieden wird; dafs das arte»rielle Blut, ehe es in die Lunge zurückkehrt, die Nieren, das venöse »die Leber passire u. s. w. Diefs beweifst hinreichend, dafs ein »Schriftsteller nicht gehörig die Grundlage der Wissenschaft studirt »hatte, worin er auftrat. (Berzelius in seinem 23 Jahresberichte S. 573.)

Mufs ich denn daran erinnern, welche Ansichten man vor vier Jahren noch über Pflanzenernährung hatte! Daran, dafs das Resultat der letzten Untersuchung von Boussingault über die Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels darin bestand, dafs er sie der Vertilgung der Unkrautpflanzen zuschrieb; dafs die Cerealien ihren Stickstoff von dem Dünger, die Leguminosen einen Theil davon aus der Luft empfangen?

Wie viele Beweise der Richtigkeit der von mir aufgestellten Principien könnte ich Berzelius in die Hände legen, von den einsichtsvollsten, verständigsten und erfahrensten Landwirthen Englands und Deutschlands, die ihre Wahrheit in einer einfacheren und sichereren Culturmethode, in einer unendlichen Ersparung an Kraft und Geld und in dem höheren Ertrag ihre Felder zu prüfen und zu erkennen Gelegenheit hatten.

Wenn mir ein Arzt, der vor vierzig Jahren seine Studien begann, dessen Ansichten in dieser ganzen langen Zeit durch alle bis heute gemachten Erfahrungen nicht erweitert worden sind, diese Vorwürfe gemacht hätte, ich würde nicht die geringste Kenntnifs davon genommen haben. Geben denn aber die Analysen der Faeces und des Harns, die ersten Beiträge zur Thierphysiologie, welche Berzelius geliefert hat, Beiträge, durch die wir über ihren Ursprung so viel erfuhren, als wir etwa durch die Analyse des Granats hätten erfahren können, geben sie ihm das Recht, das Resultat unserer Arbeiten Probabilitätstheorien zu nennen, weil wir Fragen damit verbinden und nützliche Anwendungen davon zu machen suchen?

Ich erkenne ganz den Werth an, den seine stets genauen und gewissenhaften Arbeiten zu ihrer Zeit gehabt haben, den sie für uns haben müssen, weil sie unsere Erkenntnifs vorbereiteten und wir ohne sie alles dieses noch einmal durchmachen müfsten; soll aber ihr Werth nicht noch erhöht werden können? soll mit den seinigen das Gebiet aller Forschungen begrenzt seyn?

Ich für meinen Theil gestehe, so sonderbar es auch klingen

mag, dafs jeder Theil meines Nervensystems wie durch einen elektrischen Strom in eine vibrirende Bewegung gerieth, als ich mit Wöhler fand, dafs die Harnsäure und alle daraus entstehenden Producte durch die einfache Zufuhr von Sauerstoff in Kohlensäure und Harnstoff zerfielen, als ein ganz bestimmter, in seiner unendlichen Einfachheit nie geahnter Zusammenhang zwischen Harnstoff und Harnsäure sich herausstellte; als die Rechnung erwies, dafs Allantoïn, der stickstoffhaltige Bestandtheil des Harns des Fötus der Kuh, die Elemente von Harnsäure und Harnstoff enthält, als es uns gelang, aus Harnsäure das Allantoïn mit allen seinen Eigenschaften darzustellen. Bei unseren Arbeiten wurden über solche Dinge wenig Worte gewechselt, aber wie oft habe ich meines Freundes Augen leuchten sehen! Dasselbe Gefühl ergriff mich, als ich bei der Verfolgung der letzten Producte des Cyans, des einfachsten aller organischen Radicale (bei meiner Untersuchung des Melams) sah, wie statt der letzten und allerletzten Spaltung in immer einfachere Verbindungen, der ich entgegensah, die Atome sich wieder zu weit höheren Gruppen, als wie das Cyan selbst ist, ordneten, als bei der Untersuchung der schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile in den Pflanzen mit jeder neuen Analyse die Ahnung, dafs die Zusammensetzung von allen mit der des Blutes identisch sey, zur Wahrheit wurde.

Alle diese Thatsachen sprachen zu mir in Zungen, die ich zu verstehen glaubte, in Worten, deren Bedeutung kennen zu lernen, ich mir die gröfste Mühe gegeben hatte; kann man mich schelten, wenn ich den Versuch wagte, ihre Bedeutung auch für Andere deutlich und erkennbar zu machen, was sie mir zu sagen schienen, auch Anderen zu sagen?!

Das schlimmste bei der Aufgabe, die ich mir stellte, war unstreitig, dafs ich mich an ein Publicum zu wenden hatte, welches ungeübt und unerfahren in der Sprache der Erscheinungen, die den Chemikern geläufige Interpretationsmethode nicht ver-

stand, welches den Werth der einzelnen Worte nicht erkannte. So macht uns der Engländer, welcher die deutsche Sprache nur unvollkommen kennt, den Vorwurf, dafs alle, auch die besten deutschen Uebersetzungen des Shakespeare, gegen das Original gehalten, matt, farb- und kraftlos seyen, so kommt dem Deutschen, der zum erstenmale eine französische Uebersetzung eines Schiller'schen Gedichtes liefst, der französische Text schaal und sehr wenig sagend vor, alles dieses nur defshalb; weil diesen Beurtheilern der wirkliche Werth der Worte, ihre Aequivalente in beiden Sprachen unbekannt ist; auf den Franzosen macht die gute französische Uebersetzung denselben Eindruck, sie erregt die nämliche Gefühlsstimmung, die das deutsche Original auf den Deutschen hervorbringt; man mufs beide Sprachen sehr genau kennen, um die Unterschiede wahrzunehmen, welche dem Uebersetzer zur Last fallen.

Diefs ist ganz das Verhältnifs, in welchem viele Physiologen zum Chemiker in der Beweisführung und der Lösung physiologischer Fragen stehen; Alles was der Chemiker für ganz zweifellose Grundlagen für Schlüsse hält, kommt ihnen schaal, matt und zweifelhaft vor.

Der Mangel an dem Erkenntnifsvermögen des Werthes der Gründe läfst sie glauben, diese Gründe constituirten einen mangelhaften Beweis.

Diesen Leuten kann die Chemie in ihren Forschungen nicht helfen; aus Furcht, unwissenschaftlich zu seyn, geben sie die Logik Preis; die höchste Wissenschaftlichkeit wird bei ihnen zum gröfsten Unverstand.

Es ist viel leichter, mit dem allerstrengsten Mathematiker zurecht zu kommen, wie mit dieser Klasse von Physiologen. Der Mathematiker ist wohlwollend genug, um uns zu gestatten, aus zwei bekannten Gröfsen eine dritte, oder aus drei bekannten eine vierte unbekannte zu erschliefsen. Der Physiologe erlaubt es uns nicht.

Wenn der Chemiker dem Physiologen eine solche Rechnung

vorlegt, so fragt er: wo sind die Beweise dafür? er will die Beweise noch besonders bewiesen, und die neuen Beweise immer wieder bewiesen haben. Der Chemiker sagt: wenn ich das Gewicht des Tabaks und der Asche kenne, so weifs ich wie viel in dem Rauche weggegangen ist. Der Physiologe sagt: beweise mir diefs! hätte der Chemiker ihm den Rauch gewogen, und das Gewicht des Tabaks und der Asche ganz vernachlässigt, so würde er das Resultat für viel richtiger gehalten haben; so grofs ist bei manchen die Verkehrtheit ihrer Gedankenrichtung!

Der Grofsherzog von Hessen giebt seinen Soldaten täglich zwei Pfund Brod; auch der König von Preufsen und der Kaiser von Oesterreich erlaubt ihnen zwei Pfund Brod. Der Soldat lebt nun nicht vom Brod allein, er geniefst noch andere Dinge nebenbei, und zwar bleiben in seiner Haushaltung, von allen Speisen, nur die Knochen übrig. Mit einer soldatischen Gewissenhaftigkeit wiegt nun ein Feldwebel alle andern Speisen bis auf Pfeffer, Salz und Essig; diese Speisen, das Brod etc. werden auf ihren Kohlenstoffgehalt untersucht, die Quantität der Faeces, so wie ihr Kohlenstoffgehalt wird ermittelt.

Es ist erforscht, dafs aufser durch den Harn, durch Haut und Lunge, der durch den Mund aufgenommene und in den Faeces fehlende Kohlenstoff schlechterdings keinen anderen Ausweg aus dem Körper hat, dafs der Kohlenstoff aus Haut und Lunge in der Form von Kohlensäure austritt, dafs Harnstoff und Wasser nichts anders bedeuten, als Kohlensäure und Ammoniak. In einer ganz einfachen Gleichung läfst sich jetzt die unbekannte Gröfse aus den zwei bekannten erschliefsen und behaupten, dafs ein erwachsener, gesunder Mann, der täglich 4 Stunden lang exerzirt und eine schwere Last dabei schleppt, täglich gegen 27 Loth Kohlenstoff in seinem Körper verbrennt.

Dieser Schlufs ist eben so wahr, als wie die Behauptung des Mechanikers, welcher aus der an hunderttausend Mann Soldaten gemachten Erfahrung ermittelt hat, dafs durchschnittlich

ein gesunder, erwachsener Mann, ohne Nachtheil für seine Gesundheit, nicht über 30 Pfund Last 8 Stunden lang tragen kann. Er macht es nicht wie der Physiologe, der diesen Schlufs für irrig hält, weil dieser oder jener Schwindsüchtige nur 10 Pfund, oder ein starker Mann 50 oder 100 Pfund tragen kann.

So hat man ermittelt, dafs die mittlere Lebensdauer des Menschen dreifsig und soviel Jahre beträgt, und doch sterben gerade die allerwenigsten Menschen im dreifsigsten Jahre. Alle diese Ermittelungen sind der Wahrheit so nahe, als man möglicher Weise nur kommen kann, sie werden defshalb für die Wahrheit selbst genommen und dienen zur Grundlage der Berechnung der Einlagen in Tontinen und in Lebensversicherungsanstalten, oder der Festsetzung des Gewichtes, welches die Waffen und der Tornister eines Soldaten haben dürfen.

Der strengwissenschaftlische Physiologe ist damit nicht zufriedengestellt; Beobachtungen in diesem Mafsstabe aus der Natur genommen befriedigen ihn nicht, ohne sich darum zu bekümmern, ob der Mensch oder das Thier vorher eine Mahlzeit zu sich genommen hat oder nicht, ohne Rücksicht, ob mit vollem oder leeren Magen, sperrt er sie in einen Kasten ein, und bestimmt nun die Sauerstoffmenge, die sie ein-, und die Kohlensäuremenge, die sie ausathmen, anstatt die Asche und den Tabak zu wiegen, wiegt er den Rauch, als ob die Fehlerquellen bei dem letzteren nicht tausendfältig gröfser wären, wie bei dem ersteren Verfahren! Gesetzt aber, diese Bestimmung wäre absolut genau, so weifs er somit nicht mehr und weniger, als was ein Mensch in einem solchen Kasten unter gewissen, nicht näher untersuchten, den normalen nicht entsprechenden Zuständen in einer gegebenen Zeit aus- und einathmet. Wie viel Kohlenstoff aber dieses Individuum in 24 Stunden verbraucht, diefs erfährt er damit nicht. Wenn der Experimentator diesem Menschen eine Bouteille guten Wein mit in den Kasten gegeben hätte, oder wenn derselbe vorher eine tüchtige Portion Leberthran genossen hätte,

so würden sich unzweifelhaft ganz andere Verhältnisse herausgestellt haben.

Einer meiner Freunde hat seit 212 Tagen täglich zwei Unzen Leberthran zu sich genommen, im Ganzen 35¼ Pfunde, ohne an Gewicht zuzunehmen, es hat sich aus der Untersuchung seiner Faeces ergeben, dafs diese keine Spur Leberthran enthalten. Was kann nun vernünftigerweise dem Schlusse entgegengesetzt werden, dafs diese 35¼ Pfund durch Haut und Lunge ausgetreten sind, dafs sie zur Unterhaltung des Respirationsprocesses gedient haben. Dieser Mann konnte von dem Augenblicke an, wo er den Leberthran nahm, keinen Wein mehr trinken, eben weil beide sich gegenseitig an dem Austreten auf dem normalen Wege, in der Form nämlich von Sauerstoffverbindungen hinderten, aber diefs überzeugt den Physiologen nicht. Er wiederholt: beweise mir diefs! Wenn ich dem Physiologen zeige, dafs die Kohlenstoffmenge, welche ein erwachsener Mann im Zustand der freien Bewegung und Arbeit verzehrt, dem Verstande hinreichende Rechenschaft über die Wärmeentwicklung in seinem Körper giebt, so sagt er mir, diefs beweist nichts, denn wir wissen ja gar nicht was Wärme ist; wir können durch Reibung zweier Stücke Holz und Metall Wärme hervorbringen; es kann in dem Organismus unbekannte Ursachen der Wärmeerzeugung geben; als ob ich hätte beweisen wollen, was Wärme ist, als ob es der Mühe werth wäre, nach unbekannten Ursachen zu forschen, wenn die bekannten zur Erklärung genügen; die unbekannten Ursachen sind ja nur Kinder der Einbildungskraft, von der Schwäche geschaffen, wenn die bekannten den Aufschlufs versagen.

Ist denn der Körper von Holz oder von Metall, kann denn die Ursache die beim Reiben derselben Wärme hervorbringt, im Organismus vorhanden seyn? und wenn man die Elektricitätserzeugung in Fischen in die Forschung über die Wärmeerzeugung mengt, geht man denn da von der Frage nicht ganz ab? die elektrischen Ströme in den Fischen sind nicht, diefs weifs der

Physiker mit zweifelloser Gewifsheit, die Ursache ihrer Temperatur, *wären sie es, so könnten diese Thiere keine elektrischen Effecte hervorbringen.*

Als Volta seine bewundernswürdige Säule entdeckt hatte, glaubte er einen Apparat construirt zu haben, der in allen Stücken den Organen ähnlich sey, von deren Vorhandenseyn in den Gymnoten und Torpillen das Vermögen dieser Thiere abhängig ist, elektrische Wirkungen auf die Umgebung zu äufsern. Ist es denn den Gesetzen der Logik gemäfs, die Elektricität als die Ursache von Erscheinungen und Wirkungen in Organismen anzusehen, in denen wir diese Apparate nicht finden! ist ein solches Verfahren vernunftgemäfs, wenn wir mit zweifelloser Gewifsheit erkannt haben, dafs die Natur selbst, um elektrische Ströme und Entladungen hervorzubringen, sich dazu derselben Mittel, derselben Instrumente bedienen mufs, die der Physiker gebraucht! kann man hieraus einen andern Schlufs ziehen als den, dafs überall, wo wir im Organismus elektrische Effecte wahrnehmen, diese aus derselben Quelle stammen, aus welcher die elektrischen Ströme in der Säule entspringen?

Ganz ähnlich verhält es sich mit allen Einwürfen, die bis jetzt in Hinsicht auf meine Ansichten mir bekannt geworden sind. Berzelius sagt: (23. Jahresbericht S. 380) »Wenn in »Folge einer heftigen Gemüthsbewegung die Füfse weit unter »die Normaltemperatur erkalten, während die Stirne der afficir- »ten Person sehr heifs, d. h. viel über die Normaltemperatur er- »wärmt erscheint, mufs nicht einem jeden Denkenden, der diefs »findet, klar in die Augen fallen, dafs die Wechselwirkung der »Bestandtheile der Speisen und des Sauerstoffs nicht die Ur- »sache sein kann, warum sich die Wärmeentwicklung »in einem Orte vermehrt und an dem andern ver- »mindert.«

Was läfst sich einem solchen Einwurf anders entgegen-

setzen, als dafs das, was zu beweisen war, gar nicht verstanden gewesen ist.

Ich kann mit der gröfsten Sicherheit die Menge Weingeist bestimmen, die ich brauche, um ein gegebenes Gewicht Wasser oder Eisen auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen und eine bestimmte Zeit in dieser Temperatur zu erhalten; und wenn ich in einem für mich ganz unzugänglichen Feuerraum, der aber eine Oeffnung zum Einschieben des Brennmaterials und zum Austreten der durch die Verbrennung gebildeten Producte hat, finde, dafs diese Producte aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak bestehen, und dafs die Verwandlung des Brennmaterials in diese Verbindungen, von einer beständigen Zufuhr von atmoshpärischem Sauerstoff bedingt ist, läfst sich vernünftigerweise die höhere Temperatur des Feuerraums, die ich wahrnehme, andern Ursachen zuschreiben als denen, welche in ganz gewöhnlichen Verbrennungen in für mich zugänglichen Feuerräumen dieselben Effecte hervorbringen? Kann man denn meine Schlüsse deshalb für falsch halten, weil ich durch sie nicht erfahre, in welcher Weise die Wärme sich im Wasser und im Eisen oder in dem unzugänglichen Feuerherd fortpflanzt?

Ich wollte ja gar nicht erklären, wie und auf welche Weise der Kopf heifs wird, wenn die Füfse kalt werden, obwohl ich es ganz in der Ordnung finde, dafs sich die Wärme an dem einen Orte anhäuft, wenn ihre Verbreitung in andern Theilen gehindert ist.

Ich kenne Jemanden, dessen Kopf bei Gemüthsaffecten frostig kalt wird, während die Füfse glühend heifs werden, ohne dafs ich mich defshalb für berechtigt halte, den Sitz der Wärmeentwickelung in die Beine zu legen *).

---

*) So habe ich vor einiger Zeit in einem Werke über Physiologie einen ganzen, mir sehr zur Unehre gereichenden, Commentar über folgende Phrase meiner auf Physiologie und Pathologie angewandten Chemie gelesen:

Alle diese und eine Menge anderer Fragen werden mit der Zeit ihre Lösung erhalten, was uns jetzt hauptsächlich Noth thut, ist, uns über Grundsätze und Untersuchungsmethoden zu verständigen. So lange sich die Physiologen und namentlich die Pathologen nicht dazu entschliefsen, die Methoden der Physik und Chemie zu befolgen, denen, wie die allerdeutlichsten Erfahrungen beweisen, die Chemiker und Physiker alle ihre Erfolge verdanken, so lange sie also, wie bis jetzt geschehen, den eigentlichen Werth eines Versuches nur in dem Wiegen des Rauches erblicken, ist für sie kein Fortschritt zu erwarten.

Warum dieses Zurückweisen einer Wissenschaft, welche durch Aufgeben des aristotelischen Erklärungsverfahrens, durch Aufgeben der Methode der Phlogistiker, der Verkörperung nämlich von Effecten zu Ursachen, seit einem halben Jahrhundert Riesenschritte in der Erkenntnifs der in ihrem Bereiche liegenden Naturerscheinungen gemacht hat, welche organisch sich weiter entwickelnd, von dem bereits erkannten Einfachen sich zu dem zu erkennenden Zusammengesetzteren zu erheben, welche mit den Actionen der Kräfte in der unorganischen Natur vertraut,

---

„Die einzig bekannte und letzte Ursache der Lebensthätigkeit im Thier ist ein chemischer Procefs.“ Die Worte einzig und letzte waren wie hier unterstrichen. Es fehlte aber der Vorder- und Hintersatz.

Der Vordersatz heifst: In dem thierischen Körper erkennen wir als die letzte Ursache aller Krafterzeugung nur eine und diese ist die Wechselwirkung, welche die Bestandtheile der Speisen und der Sauerstoff der Luft auf einander ausüben.

Der Hintersatz heifst: „Schliefsen wir ihn (den chemischen Procefs, die Luft und das Wasser bei der Keimung des Samens oder die Luft bei der Respiration) aus, so stellen sich die Lebensäufserungen nicht ein, oder sie hören auf wahrnehmbar zu seyn.

Was ich hier sagen wollte ist Jedem klar, ich hätte freilich das Wort bekannt unterstreichen, und anstatt Ursache vielleicht Bedingung setzen können. Wer möchte aber denken, dafs nach dem Durchlesen meines Buches Jemand über meine Ansicht über die Ursache der Lebenserscheinungen im Zweifel seyn konnte?

den Antheil, den diese Kräfte in dem Organismus an seinen Lebensprocessen nehmen, zu ermitteln und zu sondern sucht von den Wirkungen der letzten Ursache der Lebensthätigkeit selbst.

Die Chemie kann für die Medicin und Physiologie nichts anders seyn, als ein Miskroskop, was die Beobachtungen und Forschungen dem geistigen Auge klarer und verständlicher, und einer nützlichen Anwendung fähiger macht.

Um den Organismus in seiner Totalität aufzufassen, mufs uns alles, was in ihm vorgeht, bekannt seyn. Können wir aber ein Buch lesen und es verstehen, wenn uns nur die Hälfte der Buchstaben und einige Regeln bekannt sind; die andern Buchstaben und Regeln, welche zum Verständnifs fehlen, sind seit einem Jahrtausend von den scharfsinnigsten, erfahrensten Männern gesucht, aber nicht gefunden worden; eben weil man ihnen auf dem Wege, auf dem man sie zu finden meinte, nicht begegnen konnte, weil die Mittel zu ihrer Entdeckung, zu ihrer Erwerbung, nicht die rechten waren, weil diese Mittel früher gänzlich mangelten.

Die Medicin und Physiologie sind, wie alle andern Wissenschaften, in einem steten Voranschreiten begriffen, unendliche Kräfte sind verbraucht worden, um sie auf die höhere Entwicklungsstufe zu erheben, auf der sie gegenwärtig stehen, soll nun, diefs ist die Frage, um welche sich Alles dreht, soll nun heutzutage ihre Methode der Forschung, der Untersuchung, der Erkenntnifs nicht einer gröfseren Vervollkommnung fähig seyn? sollen die alten durch die Erwerbung des Bestehenden abgenutzten Methoden beibehalten werden, oder versprechen sie wirklich, uns in den Besitz der Resultate zu setzen, die uns fehlen, dürfen wir erwarten, dafs mit ihrer Beibehaltung die Fragen nach den Functionen der wichtigsten Organe gelöst, dafs wir durch sie erfahren werden, was eine Entzündung, was das Fieber ist?

Der aufmerksame Beobachter der Fortschritte der Medicin in dem letzten Jahrhundert mufs die Ueberzeugung gewinnen,

dafs das Streben nach klarerer und gründlicherer Erkenntnifs des Lebensprocesses und aller Ursachen, die störend darauf einwirken, stets vorhanden war; er mufs zugeben, dafs alle Kräfte der Erreichung dieses höchsten Zieles zugewendet waren, allein Niemand kann verkennen, dafs allen Arbeiten, allen Forschungen das die weitere und tiefere Erkenntnifs vermittelnde Glied abging, und diefs war die Bekanntschaft mit den übrigen Naturkräften, die mit der Lebenskraft die Lebensäufserungen bedingen.

Von dem Mangel an dem Vermögen, so vielerlei Effecte zu sondern, rührte die Schwierigkeit her, die wahren Ursachen der einzelnen zu erkennen, daher kam es, dafs alle die erstaunenswürdigen Entdeckungen der vergleichenden Anatomie und Physiologie, welche das Gebiet derselben in wenigen Jahrzehnten mehr wie in den vorhergehenden tausend Jahren bereichert haben, nur von geringem Einflufs auf die Medicin geblieben sind.

Alle grofsen Pathologen, alle einsichtsvollen Physiologen haben die Chemie, von Anfang an, als dieses schmerzlich vermifste Glied klar und deutlich erkannt, und die Lösung einer Menge Fragen mit den geringen Hülfsmitteln versucht, welche die Chemie in der Kindheit, oder irgend einem Stadium ihrer Entwicklung darzubieten vermochte; Paracelsus, van Helmont, Sylvius, die Koryphäen des Zeitalters der medicinischen Chemie, benutzten die chemischen Erfahrungen, um alle physiologischen, pathologischen und therapeutischen Erscheinungen, die sie kannten, auf chemische Principien zurückzuführen; aber nur die Flüssigkeiten des menschlichen Körpers wurden von ihnen beachtet, nur ihnen in physiologischen und pathologischen Fragen Sitz und Stimme gestattet, alle Wirkungen als nur von ihnen ausgehend betrachtet. Allmälich verwischten sich aber die der Chemie entlehnten Begriffe von Säure, Laugensalz und Gährung, und nahmen ganz andere Bedeutungen an; der erste Grundsatz der medicinischen Chemie, die Erfahrung, das Experiment allein

zur Grundlage und zum Prüfstein der Theorie zu machen, verlor sich in den Erklärungen der Lebenserscheinungen, eben weil die Erfahrung (die Chemie an sich) nicht Schritt halten konnte mit den Bedürfnissen des Fortschrittes in der Physiologie und Anatomie. Mit Thomas Willis, mit der höheren Ausbildung des anatomischen Studiums, wurde der Sturz der Jatrochemie vorbereitet, alle nachfolgenden Forschungen wandten sich der genaueren Erforschung der festeren Theile des menschlichen Körpers und ihrer eigenthümlichen Functionen zu, jeder Fortschritt in diesem Felde zeigte die Unzulänglichkeit des jatrochemischen Systems. Die Medicin trennte sich von der Chemie. Aber nie, selbst nicht in dem Zeitalter der phlogistischen Chemie wurden die chemischen Erfahrungen als unwesentlich zur Ermittlung und Erkenntnifs pathologischer und therapeutischer Erscheinungen angesehen; mit ächt wissenschaftlichem Geiste machte Boerhave das richtigere Verhältnifs der Chemie zur Medicin geltend, und deckte die Mifsbräuche auf, welche die Jatrochemiker mit der Scheidekunst getrieben hatten.

Galilëi, Keppler, Toricelli und Baco von Verulam, welche in der Physik die aristotelische Anschauungs- und Erklärungsweise zu Grabe geleiteten, konnten auf die theoretischen Ansichten in der Medicin keinen Einflufs ausüben, weil die Chemie selbst als ihr Fufsgestell, in ihrer damals noch von allen Seiten bedrohten Selbstständigkeit, in der Methode des Aristoteles Schutz und einen Haltpunkt gefunden hatte.

Die Vorstellung über die Existenz des Phlogistons, über die Rolle, die es in der Natur spiele, war ja nichts anderes, als die Verkörperung von Wirkungen, ganz wie die Begriffe der andern Elemente, Luft, Wasser, Erde, Schwefel und Mercur Verkörperungen des Begriffes luftförmiger, flüssiger und fester Zustände der Materie auf der Erde, oder der Brennbarkeit und Metallität gewesen waren.

Das Phlogiston erklärte die Licht- und Wärmeentwicklung auf

das Genügendste, so wie alle Veränderungen, welche die Körper in chemischen Processen erfahren. Es war das in den Körpern gebundene Phlogiston, welches durch die Wärme Bewegung empfieng und entwich; jetzt verstand es sich ganz von selbst; dafs die Eigenschaften der Körper von einem gewissen Verhältnifs von Phlogiston, Salz und Erde abhängig waren, dafs die Metalle ihre Härte, ihre Dehnbarkeit und ihren Glanz dem Phlogiston verdanken. Alles war consequent erklärt; die Existenz des Phlogistons war über jeden Zweifel erhaben, Niemand dachte daran, sie durch besondere Beweise darzuthun; *denn wäre das Phlogiston nicht gewesen, so hätte man ja die Erklärungen nicht gehabt; keine Erscheinung wäre begreiflich, alles wäre ohne das Phlogiston in Finsternifs und Zweifel gewesen.*

Den Nutzen, den die phlogistische Theorie zu dieser Zeit für die Entwicklung der Chemie in dem Zusammenhalten der entdeckten Thatsachen und als Führerin zur Auffindung von neuen gehabt hat, ist in die Augen springend, und doch war diese so folgerechte Ansicht nur ein Bild, eine Beschreibung der Erscheinung, *ein Wort, welches die Effecte vieler Ursachen umfaste, welches Wort für die letzte Ursache selbst genommen wurde, und dafür galt.*

Die Zeit kam, wo dieses Wort seine wohlthätige und nützliche Bedeutung verlieren mufste, wo die höhere Erkenntnifs, die Geburt des Phlogistons, seine Mutter verschlang; die nähere Ermittelung der Natur der Wärme in der specifischen und strahlenden Wärme, *die genauere Bekanntschaft der einzelnen Buchstaben, die das Wort Phlogiston umfassten,* führte zur gegenwärtigen Chemie, und es ist die Methode, denen wir die nähere und gründlichere Erforschung der chemischen Vorgänge und der Ursachen, von denen die Erscheinungen bewirkt werden, verdanken, deren Einführung in die Physiologie, Pathologie und Therapie das Bedürfnifs der gegenwärtigen Zeit ist.

Die Methode der Phlogistiker gelangte in der sogenannten

Naturphilosophie auf ihren Höhepunkt und mit dieser Blüthe starb die ganze Pflanze ab, die Blätter verwelkten, der Stamm war morsch; die eigentliche Frucht war die unwiderstehliche Gewalt der Ueberzeugung, die sich einem jedem Einsichtsvollen aufdrang, dafs auf diesem Wege keine bleibenden Resultate gewonnen werden konnten, der Drang nach neuen, nach besseren Untersuchungsweisen machte sich geltend; die erste Bedingung eines wahren Voranschreitens war damit gegeben. Wer erkennt nicht in der Lebenskraft der Naturphilosophen das alte, mit medicinischen Lappen verkappte Phlogiston? so wie man ihnen diese Lebenskraft nahm, so lösten sich alle Erklärungen in Nebel auf. Das einfache Suchen nach dem Phlogiston schuf eine neue Wissenschaft in der Chemie, das einfache Suchen nach der Lebenskraft bereitet eine neue Periode in den medicinischen Wissenschaften vor.

Alles was die Bewegungserscheinungen in den Organismen betrifft, die Form der Organe, ihre Bildung und Entwickelung, die Vorgänge der Absorbtion und Secretion sind von den Physiologen und Anatomen mit einer Schärfe des Geistes und einem Aufwande an Kraft und Anstrengungen ermittelt, welche die gröfste Bewunderung erwecken, aber um so gröfser ist der Contrast, wenn man damit ihre Erklärung der einfachsten chemischen Vorgänge vergleicht.

Die Chemie forscht nach den Ursachen der Gährung, Fäulnifs und Verwesung, den Processen des allmäligen Auseinanderfallens der höher zusammengesetzten organischen Atome in immer einfachere und zuletzt in die ursprünglichen einfachsten, aus denen der zusammengesetzteste entstand, sie begegnet auf ihrem Wege der Physiologie, die nach der ihr eigenthümlichen Methode die Lösung der nämlichen Frage versucht. Der Physiologe entdeckt in gährenden Flüssigkeiten den niederen Pflanzengattungen ähnliche Bildungen, in verwesenden Materien entdeckt er eine Welt von kleinen Thieren. Ohne weitere Fragen zu stellen,

nimmt er die Begleiter der Zustände für die Ursachen der Zustände selbst an; aber ist diefs nicht das alte Phlogiston? Gährung und Fäulnifs werden nach ihm bewirkt durch die Entwickelung von Pilzen und mikroskopischen Thieren, hat er aber damit den Vorgang erkannt und dem Geiste klar gemacht? Käme den Sporen der Pilze überhaupt das Vermögen zu, in Flüssigkeiten Gährung zu erregen, so würde seine Ansicht eine Grundlage haben, aber diese Eigenschaft ist von Keinem bis jetzt wahrgenommen oder wahrzunehmen versucht worden. Wenn die Chemie zeigt, dafs in einer Menge von Gährungs- und Verwesungsprocessen das Auseinanderfallen der zusammengesetzten Atome erfolgt, ohne von der Bildung vegetabilischer oder thierischer Wesen begleitet zu seyn, so ist es doch vernunftgemäfs in den wenigen Fällen, wo man sie wahrnimmt, vorauszusetzen, dafs ihre Gegenwart rein zufällig ist; wären sie die Ursache des Processes überhaupt, so müfsten sie sich ja in allen finden.

Die Ansicht, dafs die Gährung und Verwesung Effecte der Lebensäufserung von Pflanzen und Thieren sind, läfst sich mit dem Glauben eines Kindes vergleichen, welches den raschen Fall und Lauf des Rheinstroms durch die vielen Rheinmühlen bei Mainz sich erklärt, deren Räder das Wasser mit Gewalt von Basel nach der See hin bewegen.

Wenn der Pilz die Ursache der Zerstörung des Eichbaums, das mikroskopische Thier die Ursache der Fäulnifs eines todten Elephanten ist, was bewirkt denn nach seinem Absterben die Fäulnifs des Pilzes, die Fäulnifs und Verwesung des todten mikroskopischen Thiers? Sie gähren und verwesen ja auch, ganz wie der grofse Baum und der Elephant, und von allen ihren Elementen bleiben nur die nichtflüchtigen, erdigen Bestandtheile zurück. Ist es denkbar, Pflanzen und Thiere als *Ursachen* von Wirkungen anzusehen, als Vernichter und Zerstörer von Pflanzen und Thierleibern, wenn sie selbst und ihre eigenen Bestandtheile den nämlichen Processen unterliegen?

Der Einflufs der Luft, der Nahrung, der Bewegung, der Wärme und Kälte, der Arzneimittel auf den Gesundheits- und Krankheitszustand ist längst beobachtet und erkannt, allein bis vor Kurzem noch mufste das verkappte Phlogiston die Hauptrollen in allen Erklärungen übernehmen.

Es ist gewifs nicht die Principienlosigkeit, welche den Kaltwasserheilanstalten ihr Bestehen gestattet, diesen Spielhöllen gewinnsüchtiger Speculanten, in welchen die Leidenden um Gesundheit und Leben würfeln; welche das homöopathische Heilverfahren aufkommen liefs, das dem gesunden Menschenverstande Hohn spricht; es ist nur der Mangel an Principien, an einer Methode, die ihren Besitz verbürgt und sichert. Was die Naturphilosophen Lebenskraft nannten, umfafste ja auch die Effecte vieler Ursachen, die nicht erkannt waren, deren Bekanntschaft vorausgesetzt werden mufs, um uns zum eigentlichen Begriff der letzten Ursachen des Lebens zu erheben, welche die Lebenserscheinungen in ihrer Totalität charakterisiren.

Alles diefs kann nur auf dem Wege der unermüdlichsten Forschung und Anstrengung erwartet werden, allein die Kräfte sind da; es kann nur geschehen, wenn wir das anscheinend Veränderliche durch Zahl, Maas und Gewicht festzuhalten suchen, durch die Methode von Galilëi und Bacon von Verulam, deren Schärfe, Bestimmtheit und Nutzen sich in der Chemie so glänzend bethätigt hat.

Vor einem Vierteljahrhundert wendete sich die Chemie der näheren Erforschung der Bestandtheile der Thier- und Pflanzenwelt zu, und es sind ihre Resultate nach der als gut erkannten Methode in Zahl, Maas und Gewicht ausgedrückt, deren Benuzung in Physiologie und Medicin, deren Uebertragung an die Stelle leerer, bedeutungsloser Laute versucht werden mufs.

Nichts von allem dem, was die Iatrochemie charakterisirte, hat sich bis jetzt in der Pathologie und Physiologie kund gege-

ben. Nicht die Chemie hat versucht, einen chemischen Begriff, hergenommen von einem chemischen Procefs, in den Organismus zu übertragen, oder nur entfernt die Erklärung einer wirklichen Lebenserscheinung nach sogenannten chemischen Principien zu unternehmen; aller Antheil, den die Chemie jetzt und zu allen Zeiten an diesem Zustande nehmen kann, beschränkt sich auf schärfere Bezeichnung der Erscheinungen, auf die Controle der Richtigkeit aller Beobachtungen durch Zahl und Gewicht.

Der Name Wasserstoff bezeichnet für Jedermann einen Stoff der im Wasser ist; aber für den Chemiker bedeutet er weit mehr; denn für ihn umfasst das Wort einen Inbegriff von Eigenschaften; mit andern Worten zusammen gehalten, mit Chlor, — Sauerstoff, — Schwefel, — Stickstoff etc. flöst es ihm ein Buch voll Begriffe und Gedanken ein und führt eine Menge Erscheinungen seinem Auge vor.

So hat der Physiologe sich nach seiner Weise einen Begriff von Galle, Speichel, Gehirnsubstanz, Albumin, Harnsäure etc. geschaffen, der die durch ihn ermittelten physikalischen Eigenschaften (Farbe, Consistenz, Geschmack etc.) oder die beobachteten Beziehungen zum Organismus und seinen einzelnen Theilen in sich einschliefst, aber der physiologische Begriff umfasst nicht alles; in der Hand des Chemikers gaben diese Materien zahllose Eigenthümlichkeiten zu erkennen, welche diese Körper in ihren Beziehungen zu andern offenbaren; die Fähigkeit dieser Körper gewisse Verbindungen zu bilden, oder Zersetzungen zu erleiden, die Bekanntschaft mit ihren Elementen und ihrer unveränderlichen Zusammensetzung, mit einem Worte ihr ganzes chemisches Verhalten gehört mit zum Wort *Galle*, oder zum Wort *Albumin;* es ist vollkommen klar, dafs die blofse Zusammenstellung derselben Worte, in ihrer physiologischen Bedeutung uns über ihren Sinn und Zweck keinen Aufschlufs giebt; ihr chemisches Verständnifs mufs in den Begriff des Wortes mit aufge-

nommen werden, wenn es uns über alles, was wir damit verbinden und wahrnehmen, etwas sagen soll.

Wie seltsam ist es nicht, dafs die Chemie eine Art Kampf zu bestehen hat, um die Hilfe zu leisten, die sie der Physiologie gewähren kann, um die physiologischen Bedeutungen der Begriffe von organischen Stoffen, von ihrem Verhalten und Ursprung zu erweitern und vermehren, oder schärfer und bestimmter zu machen.

Ich gebe gerne zu, dafs die *Ermittelung* Aller dieser Dinge der Chemie zukommt, und Chemie genannt werden kann, allein die Erweiterung des physiologischen Begriffes durch das von der Chemie an der organischen Materie Erkannte und Ermittelte ist ja nur dem Namen nach Chemie.

So verhält es sich denn auch mit den Methoden des Chemikers, die nur irrthümlich der Chemie zugeschrieben werden es sind Verfahrungsweisen die dem gesunden Menschenverstande entsprechen, und als solche überall und in allen Wissenschaften gültig.

Alle so unendlich verschiedenen Formen, in welchen der Kalkspath in der Natur vorkommt, führt der Mineralog auf eine einzige Grundform zurück, die äussere Form der Erscheinung des Minerals macht ihn über seine Natur nicht mehr irre. So mufs es denn auch in den Krankheiten seyn; dieselben Arzneistoffe oder gleiche Krankheitsursachen bringen bei zwei Individuen in der Aeufserung ungleiche, wiewohl immer ähnliche Wirkungen hervor, aber in hunderten und tausenden wiederholen sich die Symptome, die wir an ein, zwei, drei oder vier Individuen beobachten.

Diese Symptome zusammengenommen zeigen sich nie an einem Individuum allein; allein wenn nur die vorhandenen richtig erkannt und beobachtet werden, so können die Krankheitsursachen oder die Mittel zur Hebung derselben unmöglich verkannt werden.

Durch die einfache Benutzung des in der Chemie gewonnenen neuen Gebietes, der weit gründlicheren Erkenntnifs der Natur der chemischen Kräfte, durch die Anwendung der, verglichen mit früher, unendlich genaueren Bekanntschaft mit den organischen Stoffen, durch die Einführung besserer Methoden, wird die Physiologie und Pathologie unwandelbar feste Principien erhalten; das durch die Anatomie erworbene Material kann erst auf diesem Wege einer wahrhaft nützlichen Anwendung fähig gemacht werden, und keine Gewalt in der Welt wird im Stande seyn, die neue Richtung aufzuhalten, welche Jeder als eine Frucht des Fortschrittes, als die Geburt der Zeit erkennen mufs.

Der Unverstand wird sich aus der Wissenschaft zurückziehen, von dem Augenblicke an, wo man ihn zwingt, seine Schlüsse durch eine consequente Untersuchung und durch Inrechnungstellung aller auf die Natur- oder Krankheitserscheinung Bezug habenden Einflüsse zu bewahrheiten. Wie noch jezt viele Aerzte durch individuelle Interpretation schlecht beobachteter Krankheitserscheinungen sich gegenseitig hinters Licht und endlose Streitigkeiten über ganz unerhebliche Dinge mit einander führen, ganz so war es bei den Chemikern während des Uebergangs der phlogistischen Periode in die gegenwärtige. Alles war gestattet, die alte Grundlage fehlte, die neue war noch nicht erkannt. Alles diefs hat sich jetzt geordnet, und kein sogenannter Praktiker in der Chemie sieht heutzutage mehr, wie diefs noch häufig in der Medicin gefchieht, mit dem Lächeln des Mitleids und der Verachtung auf das, was man Theorie nennt, zurück, Keiner stüzt sich mehr auf seine sogenannten Erfahrungen, in welchen er durch einen gescheuten Bauer oder Schäfer erreicht oder übertroffen werden kann. Früher ging der Chemiker zum Seifensieder, Gerber, zum Fabricanten und Techniker, jezt besucht der Seifensieder, Gerber, Fabricant und Techniker unsere Universitäten, weil sie wissen, dafs es jezt die Wissenschaft ist, die ihnen allein den Hauptschlüssel, die magische

Springwurzel in die Hände geben kann, die alle ihnen sonst verschlossene Thüren öffnet.

So wie noch heute der Einflufs, den die Chemie und ihre besseren Methoden auf die Lösung physiologischer und pathologischer Fragen ausüben wird, von vielen Aerzten als unmöglich angesehen, verlacht und verkannt wird, so war es damals in Beziehung auf ihren Nutzen für die Gewerbe, Künste, technischen Fächer und die Agricultur.

Es ist schlimm genug gewesen, wie bis jezt geschah, dafs die Meisten Versuche anstellten, ohne im Klaren über die Bedeutung eines Versuches zu seyn. Die Kraft und der Wille war vorhanden, aber nur selten ein sicheres Ziel; der Punkt war nicht erkannt, wo der Hebel wirkte. Weil nur Wenige die Bedeutung eines Versuches erkannten, weil so Wenige die Kunst verstanden, eine Naturerscheinung zu beobachten, defshalb und nur defshalb machten sie so viele Versuche; sie vergafsen ganz, dafs wir in unsern Versuchen nicht die Natur und die Erscheinungen beobachten, in denen sie sich uns offenbart, sondern nur unsern Irrthum erkennen, und unsere falschen Schlüsse berichtigen lernen.

Wenn wir mittelst einer Leiter den Regenbogen erklimmen wenn wir die Regentropfen in der Luft so lange schwebend erhalten könnten, bis die Erscheiuung erkannt, und die Beobachtung fertig ist, so würden wir aller weiteren Versuche überhoben seyn. So aber, da sie diefs nicht konnten, mufsten die Physiker ein Jahrhundert lang, ein ebenes und ein auf drei Seiten geschliffenes Glasstück nach unendlich vielen Richtungen drehen und wenden, messen und rechnen, bis es ihnen denn endlich gelang, die Ursache der Farben und ihre Ordnung im Regenbogen einzusehen. Wie bewunderungswürdig mufs nicht ihre Methode seyn, die sie mit so elenden und kleinlichen Hülfsmitteln zu so richtigen Schlüssen über eine Naturerscheinung führte, die aufser allem Bereiche ihrer Kräfte zu liegen schien. Wie viel beque-

mer haben wir es bei einer Pflanze, bei einem Thiere, um zur Kenntnifs der Bedingungen seines Bestehens und seiner Lebensäufserungen, der Ursache eines Krankheitszustandes zu gelangen, Erscheinungen, die stündlich und täglich zu unsern Sinnen sprechen.

Der Physiologe, dessen geistigem Auge der Thierkörper so durchsichtig wie ein Glashaus ist, der mit der gröfsten Zuverlässigkeit die Veränderungen kennt, welche die Luft in den Lungen erfährt, er ist es, welcher noch end- und werthloser besonderer Versuche bedarf, um eine Ansicht zu gewinnen. Er schüttelt Blut mit Luft, und findet eine Spur Kohlensäure in der Luft, und obwohl er nicht die geringste Sauerstoffabsorbtion in seinem Versuche wahrnimmt, so genügt ihm dennoch diese Kohlensäureentwickelung, um seine Ueberzeugung über den Athmungsprocess zu befestigen, obwohl eine Handvoll nasser Sägespäne, ein Blatt, sich genau so verhalten hätten. Wie wenn nun das Blut so widerspenstig gewesen wäre, aufserhalb des Körpers keine Kohlensäure abzugeben?

Ueberall und in allen Fällen, wo es uns gelingt, die Bedingungen einer Erscheinung in der Natur selbst zu ermitteln, haben unsere Schlüsse einen weit höheren Werth, als sie durch Versuche je erhalten können. Nie kann ein Versuch den hieraus gezogenen Wahrheiten widersprechen. Wir sind ja eben so kläglich damit bestellt, dafs wir erst mit dem Aufwand einer unendlichen Mühe und Zeit im Stande sind, uns in die Bedingungen zurückzuversetzen, in denen sich die Erscheinung zeigt. Mit der Kenntnifs der Bedingungen ist die Arbeit fertig. Der einfachste, richtigste und sicherste Weg bleibt stets sie der Natur abzufragen; weitere Versuche dienen alsdann uns zu zeigen, dafs wir uns nicht geirrt haben, sie geben Grundlagen ab zu nützlichen Anwendungen und zu weiteren Schlüssen.

Machen wir uns die Arbeit nicht unausführbar durch Schwierigkeiten, die unsere Phantasie hineinlegt. Diejenigen, welche

die Wirklichkeit darbietet, sind für unsere Kräfte schon grofs genug.

Ist nicht die Furcht des Physiologen im höchsten Grade ungereimt, wenn er sich einbildet, der Chemiker könne den Gedanken hegen, sich seines Territoriums zu bemächtigen? Ist denn der Physiologe wirklich in diesem Gebiete zu einem Besitze gelangt, aus dem man ihn verdrängen könnte? oder ist es ihm darum zu thun, den Augiasstall in seinem ursprünglichen Zustande zu erhalten?

Man hat gefunden, dafs die Benzoësäure in dem Thierorganismus zu Hippursäure wird, dafs ihre Elemente in dem Secretionsprocefs der Nieren eine Rolle spielen, dafs sie einen ganz bestimmten nachweisbaren Antheil an einem Lebensacte nehmen, in einer ganz bestimmten Weise verwendet werden können. Die Benzoësäure ist eine stickstofffreie nur durch den Organismus einer Pflanze erzeugbare Verbindung.

Wenn man weiter findet, dafs Thiere, die in ihrer Nahrung keine Benzoësäure, sondern andere stickstofffreie Stoffe geniessen, in ihrem Harne ebenfalls und zwar eine verhältnifsmäfsig ganz aufserordentlich grofse Menge Hippursäure secerniren, wenn in dem Harn fleischfressender Thiere die Hippursäure fehlt, ist mein Schlufs denn falsch, dafs auch andere stickstofffreie Substanzen, verschieden von der Benzoësäure, zur Erzeugung von Hippursäure verwendet, dafs sie an Secretionsprocessen Antheil nehmen können?

Ich finde nun in der Hippursäure die Elemente der Benzoësäure noch vor, ich kann durch sie, durch ihr einfaches Eintreten in eine andere, durch den Organismus erzeugte Verbindung denselben Effect bewirken, (Bildung der Hippursäure), *der durch andere stickstofffreie Stoffe erst dann möglich ist, nachdem sie eine ganze Reihe von Veränderungen erlitten haben.* Macht denn diese Erfahrung es nicht ganz aufserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewifs, dafs die Arzneimittel aus

dem Pflanzenreich, die selbst Producte der Lebenskraft sind, in ganz ähnlicher Weise die Aufhebung abnormaler Zustände im Thierkörper bewirken, wenn sie sich durch ihre Zusammensetzung eignen, geradezu in dem Lebensprocefs die Rolle zu übernehmen, welche die Nahrungsmittel nicht mehr spielen können, weil in der Maschine irgend ein Theil seine Mitwirkung versagt, um sie, diese Nahrungsmittel, dazu tauglich zu machen.

Eine hohe Säule kann durch ein sehr kleines Steinstückchen am Umfallen gehindert werden, und wenn ein Zahn in dem Getriebe einer Uhr durch ein Löthungsmittel die verlorene Festigkeit wieder erhält, wodurch der Gang der Uhr wieder regelmäfsig wird, wird nicht hierdurch der kleine Stein zum Theil der Säule, das Löthungsmittel zum Theil des Rades? Ich kann mir denken, dafs eine sonst ganz gut beschaffene Uhr stille steht, wenn das Schmiermittel für die Axen fehlt, ich kann durch ein Stück Silber den unterbrochenen Durchgang des galvanischen Stroms durch einen zerschnittenen Leitungsdrath von Platin wieder herstellen. Wird aber in diesem Falle für alle Effecte das Silber nicht zu Platin? Gehört das Schmiermittel nicht zur Uhr?

Wenn der Chemiker aus seinen Beobachtungen diese Art von Schlüssen zieht, so wird man zugeben müssen, dafs er in seinem Rechte sich befindet, er kann freilich mit der Aufstellung einer Ansicht, die ihm seine Erfahrungen einflöfsen, oder eines Grundsatzes, die Frage noch nicht lösen, wie Morphin und Chinin im Organismus wirken, allein er ist auf dem Wege dazu. Man wirft mir vor, dafs diese Schlüsse nur Probabilitäten sind, aber man vergifst hierbei, dafs sie für nichts anderes ausgegeben wurden; nimmt man aber dem Chemiker diese Probabilitäten hinweg, so raubt man ihm die Stützpunkte aller seiner Forschungen.

Ist es nicht unendlich thöricht gehandelt, einen Baum pflanzen oder veredeln zu wollen, und den Samen oder das Propfreis zu verwerfen; kann man Früchte erndten ohne gesäet, kann

man säen ohne einen fruchtbaren Boden zu haben? Wir wollen ja den Samen worfeln, waschen und reinigen, bis alle Spreu getrennt ist und nur die edlen Körner bleiben.

Wenn ich einen Regeldetri-Ansatz mache, aus den Thatsachen und Schlüssen, welche die Chemie den Pathologen giebt, die sie aber nicht glauben, sondern bestreiten, und den Thatsachen uud Schlüssen, die sie von andern erhielten, an die sie glauben und wofür sie bereit sind mit Gut und Blut zu streiten, wenn ich aus dieser Rechnung ihren Werth, als Richter und Beurtheiler chemischer und physiologischer Fragen bestimme, so reducirt sich dieser auf eine sehr kleine Gröfse*).

Ich habe die Verwandlung der Benzoësäure in Hippursäure, die Thatsache also, aufs Genaueste constatirt, und wenn ich einen Schlufs daraus ziehe, wenn ich, gehoben durch die That-

---

*) »Was für Dinge habt Ihr gesehen? Redet dreist heraus!«

»Ich habe ein Schiff gesehen,« erwiederte ich, »welches sich gegen einen heftigen Wind, mit der Schnelligkeit eines Pferdes bewegte, und diefs geschah vermöge des Dampfes, der sich von siedendem Wasser erhebt.«

»Hajji,« rief der König, nachdem er mich einen Augenblick bedenklich angestarrt, »sagt keine Lügen hier. Am Ende sind wir doch König. Obgleich Ihr ein Reisender seyd und Euch unter den Franken befunden habt, so ist eine Lüge doch eine Lüge, woher sie auch kommen möge.« — — — — —

»So habt Ihr starke Stürme gehabt?« sprach der Schach, »sagt an Hajji, alles was Ihr auf dem Herzen habt, sagt an.«

»Ja, mit Ew. Majestät Wohlgefallen,« versetzte ich, »so heftig war ein Sturmwind, den wir bei unserer Ueberfahrt von England nach Konstantinopel ausstanden, dafs während ich es wagte über Bord zu blicken, um zu sehen, wie schnell wir in Ew. Majestät Dienst vorwärts segelten und von ungefähr den Mund offen hatte, ein gewaltiger Wind drei Zähne in den Hals Eures Sclaven hineinbliefs.« Dabei öffnete ich den Mund und zeigte den Schaden, den mein Kinnbacken von dem Schlage des curdischen Pferdes erlitten.

»Giebt es in der That solche Winde?« fragte der Schach, »aber es ist wahr, sie kommen heftig genug von den benachbarten Höhen des Albors herunter.

Hajji Baba in England v. J. Morier.

sache, die ja unter meinen Füſsen liegt, ein kleines Stückchen mehr von dem Horizonte sehe, ist es recht, ist es vernünftig, mir und den Andern die Augen ausstechen zu wollen, damit wir den aufblinkenden Stern nicht mehr erblicken?

Wenn ich aus dem Gewichte der Galle, die ein Ochs nach den Angaben der Physiologen täglich secernirt, und aus dem Gewichte der Blutbestandtheile, die der Ochs in 24 Stunden zu sich nimmt, den Schluſs ziehe, daſs auch die stickstofffreien Bestandtheile seiner Nahrung (Gummi, Amylon, Zucker, oder was es sonst seyn mag) an der Bildung der Galle Theil nehmen müssen, weil der Kohlenstoffgehalt der Galle weit mehr beträgt, wie der Kohlenstoffgehalt aller verzehrten Blutbestandtheile, ist denn dieser Schluſs in Zweifel zu ziehen?

Wenn ich, der in den Faeces und im Harn keine Galle finden kann, behaupte, daſs die Galle in irgend einer Weise in die Circulation zurückkehren müſse, und in letzter Form als Respirationsmittel diene, was ja nichts anders sagen will, als daſs ihr Kohlenstoff und Wasserstoff als Kohlensäure und Wasser aus dem Körper treten; wenn der Arzt findet, daſs bei der Lähmung der ganzen Oberfläche des zur Aufsaugung der Galle bestimmten Canals, durch Calomel (der ja nur als Sublimat eine Wirkung äuſsert), daſs die Galle alsdann nur wenig in ihren Eigenschaften verändert, in den sogenannten Calomelstühlen ausgeleert wird, daſs in diesem Fall, wo das von der Natur dargebotene Respirationsmittel im Körper fehlt, die ganze Wirkung des eingeathmeten Sauerstoffs der Krankheitsursache zugelenkt, und sie gerade dadurch entfernt und beseitigt wird; kann denn mein Schluſs bezweifelt oder nur angefochten werden? und doch will ich nur, daſs sie ihn für wahrscheinlich halten sollen, damit sie geneigt werden, ihn einer Prüfung zu unterwerfen. Aber alle diese Schlüsse haben in den Augen dieser Leute kein Gewicht.

Wenn aber ein junger Schriftsteller sich zum Advocaten einer Meinung macht und durch die Erzählung einer Menge der wunderbarsten Mährchen beweist, dafs es Krankheitszustände giebt, in welchen ein Organismus, dessen Blut 80 pC., dessen Fleisch und Gewebe 75 pC., dessen Knochen 30 pC. Wasser enthalten, der also zu ³/₄ aus Wasser besteht, dafs dieser Organismus von innen heraus, wo gar kein Sauerstoff ist, verbrennen kann, so glauben sie ihm, ihm, der mit seinen eignen Augen keinen Fall dieser Art je gesehen hat, der gar nicht in der Lage war, eine einzige von allen Thatsachen, auf die er seine Schlüsse stützt, zu constatiren. Es gehört aber freilich eine übermenschliche Ueberwindung dazu, auf diese herrlichen Geschichten, welche die Vorlesungen so interessant machen, zu verzichten.

Diese Leute halten fest an dem Glauben, dafs ein Diabetischer mehr Wasser durch den Harn von sich giebt, als er durch den Mund zu sich genommen hat, sie sind es, welche das Wasser wiegen, was der Kranke trinkt, aber dasjenige nicht in Rechnung bringen, was es in der Milch (94 pC.), im Brod (24 pC.), im Fleisch (76 pC.) zu sich genommen, sie, die gar nicht die Fähigkeit oder den Willen hatten, die Thatsache zu constatiren, sie nehmen diesen Unsinn für ausgemachte Wahrheit an. Wenn sie den Geschichten dieser Leute auf den Grund giengen, eine Mühe, die sich Niemand nimmt, so würden sie finden, dafs es sich mit den Belegen zu diesen Verbrennungen verhält, wie mit den Zeugnissen über die Wirkung des schweizerischen Kräuteröls oder der Löwenpommade; alle an die Aussteller gerichteten Briefe kommen retour, und sucht man die Orte auf, wo sie wohnen sollen, so sind gerade die Glatzköpfe, die ihr Haar wieder bekamen, gestorben, oder auf Reisen, man bekommt sie nicht zu Gesicht.

Diese Leute sind es, welche die Befruchtung eines Eies ohne Berührung mit dem Samen nicht nur für möglich, sondern für

gewifs halten, welche die überzeugendsten Fälle dafür anführen, die sie nie zu constatiren die Gelegenheit hätten.

In dem Criminalrecht, in seinen verkörperten Verstandes- und Erfahrungssätzen, giebt der Richter bei Anklage auf Mord und Todschlag erst dann ein Urtheil ab, wenn die That constatirt ist; erst das Corpus delicti, dann die Anklage, dann das Urtheil. Diese Klasse von Leuten aber bekümmert sich gar nicht um die Constatirung der Thatsache. Wenn irgend ein seltener Krankheitsfall oder eine unerwartete Arzneiwirkung, oder eine ihnen unbekannte pathologische Erscheinung in die Hände dieser Klasse von Leuten fällt, so werden alle ihre selbstsüchtigen Leidenschaften, nur nicht die Liebe zur Wahrheit geweckt; als die Ursache der That wird ein eingebildeter Thäter geschaffen, den sie der peinlichen Frage unterwerfen; die alten Weiber, Narren und Kinder aller Länder müssen Zeugnifs ablegen vor ihrem Richterstuhl, und so werden denn die Seufzer und Thränen der unglücklichen, harmlosen Gequälten zu Geständnissen gestempelt, die sie, die Henker, im Voraus schon zu Protocoll genommen hatten; sie sind es, welche die Analogie zum Bett des Prokrustes machen, welche die Beine strecken oder abhauen, je nach ihrem grausamen und gewissenlosen Gutdünken.

Bei der Beurtheilung dieser Art von Meinungen, von Ansichten und Beobachtungen, wird in der Medicin gegen die Schriftsteller, die sie aufstellen und vertheidigen, eine Nachsicht und ein Wohlwollen ausgeübt, die in allen andern Wissenschaften für unmöglich gehalten würden. Man bedenkt nie, dafs der alte Autor die Wissenschaft und ihre Förderung gar nicht im Auge hat, dafs ihm diese keinen Pfifferling gilt, wenn er nur seinen Zweck erreicht, die Leute nämlich durch seinen Geist und Scharfsinn in Erstaunen und Verwunderung zu setzen; sie erwägen nicht dafs der junge Autor keine Praxis hat und vielleicht mit einer Frau und sechs Kindern gesegnet ist, die er

nicht ernähren kann; in solchen Verhältnissen ist die Schriftstellerei ein so bequemes Mittel das Interesse des Publicums oder das des Vorgesetzten für seine klägliche Lage zu wecken; Alles dieses kostet so wenig Arbeit und Anstrengung, so wenig Einsicht und Erfahrung, dafs man sich eigentlich nur darüber wundern sollte, dafs die medicinische Literatur trotz ihrem Reichthum an dergleichen Schriften, nicht noch reicher daran ist *).

In den chemisch-physiologischen Arbeiten droht der Physiologie nicht von den Chemikern, sondern von Seiten der Physiologen und Aerzte, die gröfste Gefahr.

Nicht die Chemie behauptet, dafs das *Eisenoxyd* und das *Eisenoxydul* in dem Athmungsprocefs eine Rolle spielen, diefs haben die Aerzte gethan. Die Chemie kennt nur eine organische Verbindung, welche als nie fehlenden Bestandtheil Eisen enthält. Nicht der Chemiker hält das Proteïn für den Grundstoff des Blutes und der Gebilde, sondern der Jatrochemiker hat die Idee über organische Radicale zum gröfsten Nachtheil in den Lebensprocefs eingeführt. Der Chemiker hat es nicht gethan, weil ihm bekannt ist, dafs aus Holz Essigsäure erhalten werden kann, die im wasserfreien Zustande ganz die Zusammensetzung des Holzes besitzt; weil er weifs, dafs aus tausend anderen Stoffen ganz auf dieselbe Art Essigsäure erhalten werden kann,

---

*) »Denn *lebend* heifst ja eben die durch eine göttliche Idee bestimmte, »also specifisch verschieden von andern gewordene und sich fortbil- »dende Erscheinung. Nur das *Woran* die Idee zur Erscheinung »kommt, jenes ewige Seyn, für welches uns die Bezeichnung als *Aether* »ein angemessenster scheint, ist das in's Unendliche bestimmbare Sub- »strat alles organischen und dieses Substrat ist überhaupt das Allge- »genwärtige und aus seinem Wesen geht sodann mit den Organis- »men zugleich erst *das* hervor, was die Chemie *Elemente* nennt. »(Carus in seiner Recension von J. Henle's Allgemeine Anatomie. »Neue Jenaische Allg. Lit. Zeitung Nro. 57. 8. May 1842.) Frage: »Was ist lebend? Was ist Element? Was ist Aether?«

ohne dafs defshalb die Essigsäure der Prototypus für ihre Constitution ist. Der Jatrochemiker kennt ein Proteïntritoxyd und Bioxyd, er bestimmt die Atomgewichte von Fibrin, Albumin und Caseïn aus ihren Verbindungen mit Salzsäure und Bleioxyd, er ist es, der die absolute Anzahl der Atome der Elemente des Proteïns festzustellen sucht, der sich über die Formel streitet. Diefs ist Jatrochemie der gegenwärtigen Zeit.

Es ist die Jatrochemie, welche zu einem Atom Lungentuberkel einen Atom Sauerstoff treten läfst, um die Bildung des Lebertuberkels anschaulich zu machen, die dann dadurch genau so klar wird, wie etwa ein Atom Ohrenschmalz, durch Aufnahme von Sauerstoff, in einen Atom Löffelkraut Spiritus *) übergehen kann. Ich weifs, ich bin an Vielen dieser Deductionen Schuld, aber ich zögere nicht, sie mit allen meinen Kräften zu perhorresciren.

Es ist die Jatrochemie und nicht die Chemie, welche aus der Zusammensetzung des Schimmels, der sich in einer Zuckerlösung bildet, beweist, dafs die Pflanzen ihren Stickstoff aus dem Stickgas der Atmosphäre empfangen, denn die Chemie weifs, dafs eine reine Zuckerlösung nicht schimmelt, sie weifs, dafs die so fabelhaft mächtige Lebenskraft nicht fähig ist, ein einzelnes Element zum Bestandtheil eines Organismus zu machen, sie weifs, dafs der Diamant nicht nährt, sondern eine Kohlenstoffverbindung, nicht der Wasserstoff, sondern eine Wasserstoffverbindung, nicht der Schwefel, sondern eine Schwefelverbindung, und schliefst, wofür die bestimmtesten directen Beweise noch nebenbei sprechen, dafs der Stickstoff nicht als Element, sondern ebenfalls nur in Form einer Verbindung assimilirbar ist.

Wenn ich diese mir abgezwungenen Erklärungen schliefse,

---

*) Ohr = Löffel.

so verhehle ich mir nicht, wie wenig ich darauf zu rechnen wage, irgend einen Nutzen gestiftet zu haben. Für die Wohlwollenden, die mich sonst verstanden, war keine Zeile nöthig; für die Uebelwollenden wird selbst der hellste Tag zur Nacht, und dafs die Bäume nicht in den Himmel hineinwachsen, dafür hat die Natur und Vorsehung schon gesorgt; besondere Schergen- oder Polizeidienerdienste sind unvermögend, es zu verhindern.

Ich habe mich gegen die Richtung einiger Männer ausgesprochen, welche durch die gröfsten und leuchtendsten Verdienste sich meine nie sich mindernde Hochachtung erworben haben; sie dürfen nicht vergessen, dafs auch sie ihre Meinungen haben, die mich nicht verletzten, weil mich einmal auf meinem Wege nichts verletzt und stört, weil ich voranzuschreiten den Muth nie verlieren werde, so lange mich die Kräfte nicht verlassen.

Druck von *C. Lichtenberger* in *Giefsen.*

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

L. Bandes drittes Heft.

Ueber Mellon und Mellonverbindungen;

von *Justus Liebig.*

In meinen Versuchen über die Producte der Einwirkung von Salpetersäure und Chlor auf lösliche Schwefelcyanmetalle, beschrieb ich unter dem Namen *Schwefelcyan* einen gelben pulvrigen Körper, welcher Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, in dem nämlichen Verhältnifs wie das Radical der Schwefelblausäure enthielt. In vier Versuchen (Pogg. Ann. Bd. 15. pag. 557) erhielt ich beim Verbrennen mit Kupferoxyd 3 bis 9 pC. Wasser und diese Abweichungen veranlafsten mich einen Gehalt von Wasserstoff in diesem Körper für nicht wesentlich anzusehen.

In einer spätern Untersuchung (diese Annalen Bd. X. S. 8) zeigte ich, dafs bei der Einwirkung von trocknem salzsaurem Gase auf schmelzendes Schwefelcyankalium, die sich abscheidende Schwefelblausäure, noch ehe sie in die Vorlage gelangt, zum gröfsten Theil zersetzt wird. Der Hals der Retorte überzieht sich mit einer dicken Masse, welche dunkelroth, rothgelb und stellenweise hochgelb gefärbt ist; es entweicht hierbei kein permanentes Gas, sondern alle übrigen auftretenden flüchtigen Producte sind in kaltem Wasser verdichtbar; das Wasser wird durch Salzsäure sehr sauer, es schlägt sich Schwefelkohlenstoff in klaren Tropfen nieder; man bemerkt einen sehr starken Ge-

ruch nach Blausäure und die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Salmiak, von dem man jetzt weifs, dafs er neben Ameisensäure das Product der Einwirkung starker Salzsäure auf Blausäure ist. Die in dem Halse der Retorte sich absetzende feste Masse zeigte sich in Alkohol leicht löslich; sie wurde in Menge von siedendem Wasser aufgenommen, aus dem sie sich nach dem Erkalten in Gestalt eines rothgelben Pulvers wieder niederschlägt; ihre Auflösung fällte salpetersaures Silberoxyd in dicken gelben Flokken, welche in der Flüssigkeit erhitzt, unter Gasentwicklung schwarz oder schwarzgrau werden.

Dieser im Wasser lösliche kristallisirbare Körper ist später von Woskresensky in dem hiesigen Laboratorium einer Analyse unterworfen worden, nach welcher sich die Formel C_2 N S_3 H für seine Zusammensetzung ergab. Dieser Formel nach läfst er sich betrachten als eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefel, woher der Name *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure*, unter welchem ich ihn in meiner organischen Chemie (Geiger's Handbuch S. 650) beschrieb. Die Richtigkeit der Analyse Woskresensky's wurde später von Völkel bestätigt, welcher alle Producte der Umsetzung der Schwefelblausäure für sich und bei Gegenwart von Wasser und Säuren näher ermittelte und zu völliger Klarheit brachte. Wöhler hatte zuerst beobachtet, dafs die Schwefelblausäure für sich in Blausäure und in Ueberschwefelblausäure zerfällt, und Völkel zeigte, dafs überall wo die Schwefelblausäure in einigermafsen concentrirtem Zustande aus einer Schwefelcyanverbindung abgeschieden wird, ein Theil davon stets zu diesen beiden Producten sich umsetzt, so z. B. wenn man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Gas sättigt, oder wenn man das trockne Salz geradezu mit starker Salzsäure übergiefst, und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläfst.

Da nun bei der Darstellung des sog. Schwefelcyans durch Chlor, die Auflösung des Schwefelcyankaliums bald sehr sauer

wird, so sieht man leicht ein, dafs die ersten Producte der Einwirkung des Chlors, von den späteren und letzten verschieden seyn müssen, denn im Anfang ist es die Kaliumverbindung und beim Sauerwerden der Flüssigkeit die Schwefelblausäure, welche durch Chlor eine Zersetzung erfährt. Es findet nebenbei eine Zersetzung der Schwefelblausäure für sich statt, und es werden Producte besonderer Art, durch die Einwirkung des Chlors auf die entstandene Ueberschwefelblausäure gebildet.

Nach späteren genaueren Analysen von Parnell enthält das sogen. Schwefelcyan (mit Chlor in der Kälte dargestellt) die Elemente von 4 At. Schwefelcyan, 2 At. Schwefelblausäure und 1 At. Wasser, nach Völkel die Elemente von 3 At. Schwefelcyan, 1 At. Schwefelblausäure und 1 At. Wasser. In dem ohne Abkühlung dargestellten Körper fand Völkel auf diese Elemente einen Atom Schwefel mehr, und der durch Salpetersäure dargestellte Körper wich wieder in dem Schwefelgehalt von den beiden erwähnten ab. In allen diesen Fällen wurde auf 2 Aeq. Kohlenstoff viel weniger als 1 Aeq. Wasserstoff erhalten.

Man sieht leicht, was sich aus dem nun bekannteren Verhalten der Schwefelblausäure bestimmter voraussehen läfst, dafs das sog. Schwefelcyan höchst wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, und nur zufällig von einer constanten Zusammensetzung erhalten werden kann.

Was den Sauerstoffgehalt dieses Körpers betrifft, so scheint er mir sehr problematisch zu seyn, da dieses Element nicht über $3^1/_2$ pC. ausmacht, und nur als Verlust in Rechnung genommen werden konnte. Ausser etwas Wasser, erhält man bei der Destillation des sog. Schwefelcyans kein sauerstoffhaltiges Product.

In Hinsicht auf die Bestimmung des Wasserstoffs in dieser Art von Körpern, ist die Schwierigkeit unverkennbar, zu ermitteln, ob der als Wasser erhaltene Wasserstoff zur Zusammensetzung wesentlich oder nur zufällig ist. So z. B. erhielt Völkel aus dem von ihm analysirten Ueberschwefelcyanblei, wel-

ches bis nahe zur Entwickelung von Schwefelkohlenstoff erhitzt worden war, beim Verbrennen mit Kupferoxyd auf 6,46 pC. Kohlenstoff, 0,229 pC. Wasserstoff, in einer zweiten Analyse auf 6,50 Kohlenstoff 0,320 Wasserstoff. Diese Quantitäten Wasserstoff betragen auf 2 Aeq. Kohlenstoff weniger wie 1 Aeq. Wasserstoff, allein wenn man diesen Wasserstoff auf 8 Aeq. oder 12 Aeq. Kohlenstoff bezieht, so wie Völkel diefs bei dem sog. Schwefelcyan gethan hat, so erhält man 3, 4 bis 6 Atome Wasserstoff. Ich habe selbst, wie früher bemerkt, bis zu 9 pC. Wasser durch die Verbrennung dieses Körpers erhalten, und zweifle kaum an einem Wasserstoffgehalte, denn stets ist bei der trocknen Destillation desselben, bei der ersten Einwirkung der Hitze, das Auftreten von Schwefelblausäure vor der Entwickelung von Schwefelkohlenstoff unverkennbar gewesen, ich betrachte aber diesen Wasserstoff als einen zufälligen, und nicht als einen nothwendigen Bestandtheil des sog. Schwefelcyans.

Bis auf einige übereinstimmende Analysen ist man hinsichtlich der wahren Natur dieses gelben Körpers um keinen Schritt weiter gekommen. In der Kälte schon löst sich der gröfste Theil davon in Ammoniak, beim Sieden wird er bis auf einen geringen Rückstand darin aufgenommen. Diese Auflösungen geben mit Säuren einen hellgelben flockigen Niederschlag. Löst man ihn in Kalilauge, so ist die Farbe der Auflösung dunkelroth, bei anhaltendem Kochen derselben wird sie hellgelb, und sie giebt jetzt unter lebhaftem Aufbraufsen mit Essigsäure einen Niederschlag, welcher aus Schwefel und einem blafsgelben Körper besteht, der sich in Ammoniak und siedendem Wasser löst, und beim Erkalten der letzteren Auflösung in sehr hellgelben Flocken wieder niederfällt. Bei der Zersetzung dieses sog. Schwefelcyans durch Kali, entwickelt sich keine bemerkbare Spur Ammoniak, so dafs es demnach scheint, als ob sein ganzer Stickstoffgehalt in diesem in Wasser und Ammoniak löslichen Producte zurückgeblieben wäre.

Es ist dieser beiden Körper hier Erwähnung geschehen,

weil namentlich der eine derselben den Ausgangspunkt der Untersuchungen über das Mellon abgab.

Ich fand nämlich, dafs das sogenannte Schwefelcyan bei einer Temperatur, welche die Siedehitze des Quecksilbers noch nicht erreicht, sich in Schwefelkohlenstoff, Schwefel, und eine gelbe pulvrige Substanz zerlege, welche frei von Schwefel ist, und erst in sehr starker Glühhitze völlig zum Verflüchtigen gebracht werden kann. Ausser einer Spur von Schwefelblausäure bemerkt man bei dieser Zersetzung des Schwefelcyans kein wasserstoff- oder stickstoffhaltiges Zersetzungsproduct.

Es gelang mir nicht, den schwefelfreien stickstoffhaltigen, in schwacher Glühhitze beständigen Körper, der bei der trocknen Destillation des sogenannten Schwefelcyans zurückbleibt, in reinem Zustande, d. h. von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die Analysen wichen um zwei bis drei Procent im Kohlenstoffgehalte von einander ab, man erhielt bei der Verbrennung sehr wechselnde Mengen Wasser und in vielen Fällen zeigte sich im Rückstande ein Kaligehalt. Alle diese Abweichungen erklären sich aus der unbeständigen Zusammensetzung des sogenannten Schwefelcyans und ich habe defshalb keine dieser Analysen mittheilen können.

Nach der Vorstellung, zu welcher ich durch meine ersten Versuche über die Zusammensetzung des sogenannten Schwefelcyans gelangt war, mufste der Körper, welcher bei der Zersetzung desselben durch den Einflufs der Wärme zurückblieb, allen Stickstoff des Schwefelcyans enthalten. Ich fand nun, dafs er in starker Rothglühhitze völlig zum Verschwinden gebracht wird, und dafs er in ein Gasgemenge zerfällt, dessen letzte Portionen ein constantes Verhältnifs zeigen. Dieses Gasgemenge brennt mit purpurrother Farbe, leitet man es über Kalium, so verbindet sich dieses unter Feuererscheinung mit einem Theil desselben; man erhält Cyankalium und Stickgas. Kalilauge absorbirt von vier Raumtheilen drei und der Rückstand, der bei

dem Zeitpunkte bleibt, wo sich Stickgas und Cyangas in dem Verhältnifs von 1 : 3 entwickelt, giebt mit Kupferoxyd verbrannt, Stickgas und Kohlensäure in dem Verhältnifs von 3 : 2.

Aus diesem Verhalten gieng hervor, dafs dieses schwefelfreie Product der Zersetzung des Schwefelcyans auf 6 At. Kohlenstoff 4 Aeq. Stickstoff enthalten mufste, was seine Bildung, so wie die der andern hierbei auftretenden Producte erklärt. Wenn wir uns denken, dafs von 4 At. Schwefelcyan austreten, die Elemente von 2 At. Schwefelkohlenstoff und 4 At. Schwefel, so mufs ein Körper bleiben, welcher 4 Aeq. Stickstoff auf 6 Aeq. Kohlenstoff enthält.

$$C_8\ N_4\ S_8 \left\{ \begin{array}{lll} C_6 & N_4 & \\ C_2 & & S_4 \\ & & S_4 \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck für die Zersetzung des Schwefelcyans ändert sich nicht, selbst wenn in dem sogenannten Schwefelcyan, Wasserstoff als Bestandtheil enthalten wäre. Betrüge der Wasserstoffgehalt 1 Aequivalent, so müfste dieses, da man keine wasserstoffhaltigen Producte wahrnimmt, mit 6 Aeq. Kohlenstoff und 4 Aeq. Stickstoff verbunden im Rückstand bleiben, und dieser würde für sich, in einer hohen Temperatur im Anfange in Blausäure und Stickgas, zuletzt in Cyangas und Stickgas zerfallen müssen. Ich habe damals gefunden, dafs Kalium mit diesem Rückstande erhitzt, unter Feuererscheinung eine Verbindung damit eingeht, welche schmelzbar und in Wasser löslich ist. Diese Auflösung besitzt einen bittermandelartigen Geschmack, und wird durch Säuren in weifsen voluminösen Flocken niedergeschlagen, die sich in einem Ueberschusse von Alkali wieder leicht lösen.

Ich habe diesen Körper damals mit dem Namen *Mellon* bezeichnet, und, wozu sein Verhalten mich zu berechtigen schien, denselben zur Klasse der zusammengesetzten Radicale gerechnet. Beim Erhitzen von Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas erhielt ich dieses Mellon ebenfalls in beträchtlichen Mengen, und er-

mittelte die Veränderungen, die es durch die Einwirkung von Salpetersäure und Kalilauge erleidet.

Diese Untersuchung blieb in Beziehung auf die Natur des Mellons unvollendet und die darüber aufgestellte Ansicht bedurfte einer weiteren Begründung; ich würde sie vielleicht früher schon wieder aufgenommen haben, wenn nicht kurz darauf eine vortreffliche Untersuchung von L. Gmelin über ein, bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums erhaltenes Nebenproduct, zur Kenntnifs der Chemiker gekommen wäre, durch welche, wie es mir schien, der chemische Charakter des Mellons festgestellt, und jeder Zweifel über seine wahre Natur beseitigt wurde.

Bei der Darstellung von Schwefelcyankalium aus Blutlaugensalz und Schwefel, wurde dieses Gemenge etwas über den Punkt hinaus erhitzt, bei dem es aufhörte Eisenoxydsalz zu bläuen, die Masse in Wasser gelöst, das Eisen durch Kali gefällt, die Lauge zur Trockne gebracht und mit Weingeist ausgekocht. Diese Auflösung längere Zeit an einem kalten Orte aufbewahrt, setzte eine kleine Menge eines eigenthümlichen blumenkohlartig krystallisirten Salzes ab, welches völlig rein, Eisenoxydsalze nicht röthete, keinen Schwefel enthielt, durch Säuren weifs gelatinös gefällt wurde, und mit Bleisalzen einen weifsen Niederschlag gab, den L. Gmelin einer Analyse unterwarf.

Aus dieser Analyse ergab sich, dafs dieses Bleisalz im krystallisirten Zustande eine Verbindung darstellte, von Mellon mit Blei, welche 5 Atome Wasser enthielt, von denen 4 Atome bei 130° entweichen, so dafs der Rückstand als hydromelonsaures Bleioxyd angesehen werden konnte, ähnlich darin dem Cyanblei, dafs es ohne Wasser, oder einen andern Körper, der das Wasser vertritt, nicht darstellbar ist.

Gmelin beschrieb noch das Mellonkalium und sein Verhalten zu Säuren und Metallsalzen, worauf ich später noch ausausführlicher zurückkommen werde.

Wenn ich vor der Beschreibung meiner weiteren Versuche,

über die Arbeiten und Resultate Anderer (Völkel's und Gerhardt's), welche gegen die Existenz des Mellons für sich oder gegen seine Natur als zusammengesetztes Radical zu sprechen scheinen, nicht mehr sage, als dafs ich sie gelesen habe, so geschieht diefs, weil ich glaube, dafs sie in dem Folgenden ihre Erledigung finden werden.

Um mir das nöthige Material zu meinen Versuchen zu verschaffen, war es vor Allem Andern nöthig, eine einfache und leicht ausführbare Methode zur Darstellung einer Mellonverbindung aufzufinden.

Es boten sich hierzu mehrere Wege dar, von denen ich einige in dem Geiger'schen Handbuch schon angedeutet habe. Trägt man in schmelzendes Schwefelcyankalium den Rückstand von der Destillation des sogenannten Schwefelcyans, den ich als unreines Mellon bezeichnen will, so bemerkt man ein lebhaftes Aufbraufsen, was von der Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel verursacht wird, und man erhält, wenn das zugesetzte Mellon etwa ein Fünftel von dem Gewichte des Schwefelcyankaliums betrug, eine braune undurchsichtige glasartige Masse, die sich ohne Rückstand in heifsem Wasser löst, und beim Verdunsten Krystalle von wasserhaltigem Mellonkalium giebt.

Nach einer ergiebigeren und vortheilhafteren Methode verfährt man, wenn man sich halb Schwefelcyankupfer ($Cy\,S_2\,Cu_2$) durch Fällung einer Mischung von 3 Theilen Eisenvitriol und 2 Theilen Kufpervitriol mittelst Schwefelcyankalium verschafft. Der Niederschlag wird anfänglich mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch er blendend weifs wird, zuletzt mit reinem Wasser völlig ausgewaschen und auf Ziegelsteinen getrocknet. Wenn das Schwefelcyankupfer in einer Porzellanschale, über freiem Feuer, bis zu dem Punkte erhitzt wird, wo es sich anfängt bräunlich zu färben, so erhält man es völlig wasserfrei, und es ist jetzt für die folgende Operation geeignet. Man bringt nämlich drei Theile trocknes Schwefelcyankalium in einem eisernen,

mit einem Deckel verschliefsbaren Gefäfse zum Flufs, und trägt nun, indem man das Feuer fortwährend verstärkt, zwei Gewichtstheile des getrockneten Schwefelcyankupfers in kleinen Portionen, unter Umrühren hinzu; bei dem Eintragen des Schwefelcyankupfers in die schmelzende Masse, entsteht jedesmal ein lebhaftes Aufbraufsen von entweichendem Schwefelkohlenstoffgas, was sich von selbst entzündet. Wenn alles zugesetzt ist, verstärkt man das Feuer bis zum Rothglühen des Bodens des eisernen Gefäfses, und unterhält diese Temperatur, bis die Entwikkelung des Schwefelkohlenstoffs nicht mehr wahrgenommen wird. Bei diesem Zeitpunkte setzt man nun für je 16 Unzen Schwefelcyankalium 1½ bis zwei Unzen feingeriebenes frisch geglühtes kohlensaures Kali hinzu; die dicke breiartige Masse wird beim Zusatz desselben weich und dünnflüssiger, man bemerkt ein lebhaftes Aufbraufsen und Entwickelung von Kohlensäure. Ist die Masse bei gelindem Feuer in ruhigen Flufs gekommen, so ist die Operation als beendigt anzusehen. Man läfst erkalten, giefst eine hinlängliche Menge Wasser in das eiserne Gefäfs, erhitzt zum Sieden und filtrirt die kochende Lösung von dem Rückstande ab. Nach dem Concentriren und Abkühlen, erhält man eine reichliche Menge krystallisirtes Mellonkalium.

Zu dieser Operation bedarf man, wie sich von selbst versteht, einer beträchtlichen Menge Schwefelcyankaliums, theils zur Darstellung des Schwefelcyankupfers, theils zur Ueberführung desselben in die Mellonverbindung. Bei der Darstellung nun des Schwefelcyankaliums selbst gelingt es mit grofser Leichtigkeit, eine sehr beträchtliche Menge Mellonkaliums als Nebenproduct zu gewinnen, und diese Methode ist an sich so vortheilhaft, dafs man nicht versäumen darf, sie in Anwendung zu bringen.

Die Darstellung des Schwefelcyankaliums ist so bekannt, dafs es kaum nöthig erscheinen möchte, sie näher zu beschreiben. Man wendet hierzu eine Mischung von schwach geröstetem Blutlaugensalz mit seinem halben Gewichte Schwefelblumen

an, die man in einem eisernen verschliefsbaren Gefäfse bei gelindem Feuer zum Schmelzen bringt. Wenn die Masse in der ersten Zeit der Operation völlig flüssig geworden ist, so findet man sie gewöhnlich frei von einer löslichen Eisenverbindung; sie giebt nämlich in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kali versetzt keinen Niederschlag. In diesem Zeitpunkte ist der unlösliche Rückstand Eisencyanür und nicht wie man gewöhnlich glaubt Schwefeleisen.

Wird aber das Schmelzen in dem wohlbedeckten Gefäfse fortgesetzt, so zeigt sich ein steigender Eisengehalt und wird nun allmälig stärkeres Feuer gegeben, so nimmt der Eisengehalt wieder ab, bis dafs zuletzt keine Spur von einer löslichen Eisenverbindung in der geschmolzenen Masse mehr wahrgenommen wird. Die Abnahme des Eisengehaltes ist stets begleitet von einer fortdauernden Entwickelung von Schwefelkohlenstoff. Setzt man zuletzt, wenn keine blaue Flämmchen mehr sichtbar sind, der geschmolzenen Masse $^1/_{20}$ von dem Gewichte des angewendeten Blutlaugensalzes trocknes kohlensaures Kali zu; so wird die Masse wieder völlig dünnflüssig. Wird sie nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, und die Auflösung auf die Hälfte verdampft, so erstarrt gewöhnlich die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dicken Brei von feinen verfilzten Nadeln von Mellonkalium, den man auf einem Filter sammelt, und mit Alkohol so lange auswascht, bis die ablaufende Flüssigkeit Eisenchlorid nicht mehr röthet.

Das Verständnifs dieser drei Methoden ist sehr einfach, wenn man sich an die Zersetzung erinnert, welche das sogenannte Schwefelcyan für sich erleidet. In erhöhter Temperatur zerlegt es sich in Mellon, Schwefelkohlenstoff und Schwefel.

Trägt man unreines Mellon in schmelzendes Schwefelcyankalium, so wird das Schwefelcyan abgeschieden, es entsteht Mellonkalium; bei der Temperatur, wobei diefs geschieht, zerlegt sich aber das freiwerdende Schwefelcyan in die obener-

wähnten Producte, und aus je 4 Atomen desselben entsteht 1 At. Mellon, durch welches eine neue Portion von Schwefelcyankalium zerlegt wird.

Die zweite und dritte Methode beruht auf der Zersetzung, welche die Verbindungen des Schwefelcyans mit den schweren Metallen durch den Einflufs einer schwachen Glühhitze erleiden. Erhitzt man trocknes Kupferschwefelcyanür (den weifsen Niederschlag, den man durch Fällung eines Gemisches von Kupfer- und Eisenvitriol, mit Schwefelcyankalium erhält) in einem Destillirgefäfs, so erhält man Schwefelkohlenstoff, Schwefelkupfer (Cu_8 S_4) und Mellon, welches mit dem Schwefelkupfer gemengt bleibt in höherer Temperatur wird unter Austreibung von Schwefel Mellonkupfer gebildet, welches erst in stärkerer Glühhitze eine Zerlegung erfährt.

Auf eine ganz gleiche Weise verhält sich das Schwefelcyaneisen in der schmelzenden Mischung von Blutlaugensalz mit Schwefel, es entsteht bei fortgesetztem Schmelzen Eisenschwefelcyanür, was in hoher Temperatur wieder zerlegt wird.

4 At. Schwefelcyaneisen C_8 N_4 S_8 Fe_4 zerlegen sich in Schwefelkohlenstoff C_2 S_4, Schwefeleisen Fe_4 S_4 und Mellon, oder Melloneisen C_6 N_4 Fe und ein Gemenge oder eine Verbindung von Eisensulfür (Fe_2 S_2) mit Eisensulfid (Fe S_2).

Trägt man bei einer schwachen Rothglühhitze Kupferschwefelcyanür in schmelzendes Schwefelcyankalium, so geht die Zersezzung der Kupferverbindung ganz so vor, wie wenn sie für sich der Hitze ausgesetzt wird; das durch die Umsetzung seiner Bestandtheile gebildete Mellon verhält sich gegen das Schwefelcyankalium, wie wenn es direct eingetragen worden wäre, es entsteht Mellonkalium und aus dem abgeschiedenen Schwefelcyan wird durch die nämliche Umsetzungsweise eine neue Quantität Mellon gebildet. Beim Schmelzen der Mischung von Blutlaugensalz mit Schwefel entsteht Schwefelcyaneisen, welches in höherer Temperatur sich genau so verhält, wie das Kupferschwefelcyanür.

Es ist bei Beschreibung der beiden letzteren Methoden empfohlen worden, zu Ende der Schmelzung 5 pC. vom Gewichte des Schwefelcyankaliums oder des Blutlaugensalzes, geglühtes kohlensaures Kali zuzusetzen. Dieser Zusatz ist nicht nöthig, denn man erhält auch ohne denselben beim Auslaugen der geschmolzenen Masse eine reichliche Menge Mellonkalium; allein es ist vortheilhaft, insofern die Ausbeute dadurch vermehrt wird.

Wichtig genug, um erwähnt zu werden, ist es, bei Ausführung dieser Operationen nicht zu kleine Portionen in Arbeit zu nehmen; gewöhnlich wurden in den beschriebenen Versuchen 40 Unzen Blutlaugensalz angewendet. Eine hinreichend hohe Temperatur zu Ende der Schmelzung (vor dem Zusatz des kohlensauren Kali's) ist eine andere beachtenswerthe Bedingung zur Erhaltung eines reinen Präparates und einer reichlichen Ausbeute.

Aus den bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen ergaben sich einige nützliche Winke für die Darstellung des Schwefelcyankaliums, die ich hier nicht übergehen will. Wie man leicht bemerkt, erhält man bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums aus Blutlaugensalz, wenn die Schmelzung bis zum Verschwinden alles Eisengehaltes fortgesetzt worden ist, den dritten Theil des ganzen Stickstoffgehaltes in der Form einer Mellonverbindung. Man würde ein ganzes Drittel Schwefelcyankalium mehr, und dieses viel reiner erhalten, wenn Kalium und Schwefel genug vorhanden wäre, um mit dem Cyan des Eisencyanürs Schwefelcyankalium zu bilden; bei einer hinreichenden Menge Schwefel würde die geschmolzene Masse nur Schwefeleisen enthalten können.

Wenn man nun bei der Schmelzung des Blutlaugensalzes mit Schwefel, zu einer Zeit, wo die geschmolzene Masse einen Eisengehalt zu erkennen giebt, in welchem Fall die Auflösung in Wasser kein Blutlaugensalz enthalten kann, trocknes kohlensaures Kali der geschmolzenen Masse zusetzt, so zeigt sich mit

der Entfernung des Eisengehaltes sogleich wieder die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Blutlaugensalz; die geschmolzene Masse, deren wässrige Lösung durch Kali stark gefällt wurde, und welche aus Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau niederschlug, enthält nach dem Zusatz von kohlensaurem Kali kein Eisen mehr, allein ihre Auflösung bringt jetzt in Eisenoxydsalzen einen starken blauen Niederschlag hervor. Es wurde also durch den Zusatz des kohlensauren Kalis, aus dem unzersetzt gebliebenen Eisencyanür wieder Blutlaugensalz gebildet. Setzt man hingegen der flüssigen Masse, in kleinen Portionen, frisch geschmolzene Schwefelleber hinzu, so läfst sich der Eisengehalt vollständig entfernen, und man erhält eine der zugesetzten Schwefelleber entsprechende gröfsere Menge von Schwefelcyankalium.

Eine Mischung von 46 Theilen geröstetem Blutlaugensalz, 17 Theilen kohlensaurem Kali und 16 Schwefel schmilzt mit der gröfsten Leichtigkeit. Im Anfang der Schmelzung wirken vorzüglich Schwefel und kohlensaures Kali auf einander, es entsteht unter Aufblähen Schwefelkalium. Setzt man die Schmelzung fort, bis die Masse ruhig und klar fliefst, und giebt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, so wird das gebildete unterschwefligsaure Kali zerstört, und man erhält beim Auskochen der Masse mit Weingeist eine ganz farblose Lösung, aus welcher Schwefelcyankalium sehr rein in vollkommen farblosen Säulen krystallisirt. Die wässrige Lösung der rohen Masse ist frei von kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und Mellonkalium und enthält aufser Schwefelcyankalium nur schwefelsaures Kali. Das Eisen trennt sich als Schwefelkies in feinen Schuppen mit Leichtigkeit von der Flüssigkeit. Man erhält hiernach ein ganzes Drittel mehr Schwefelcyankalium, als nach der gewöhnlichen Methode. Es ist diefs die einfachste und vortheilhafteste Darstellungsweise des Schwefelcyankaliums, die mir bekannt ist.

Das Mellonkalium, welches man nach einer der angegebe-

nen Methoden erhalten hat, ist nach dem Auswaschen mit Alkohol frei von Schwefelcyankalium, allein nur selten vollkommen rein, es besitzt gewöhnlich eine gelbliche Farbe, und enthält eine kleine Menge einer eigenthümlichen schwefelhaltigen Kaliumverbindung, die ich nicht näher untersucht habe; beide lassen sich übrigens leicht von einander trennen, das Mellonkalium erleidet nämlich in seiner wässrigen Auflösung durch Essigsäure keine Veränderung, während die obenerwähnte Kaliumverbindung durch Essigsäure in dicken gelatinösen Flocken gefällt wird. Zur Trennung derselben löst man deſshalb das unreine Mellonkalium in warmem (nicht siedendem) Wasser auf, setzt so lange Essigsäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht, sondert den Niederschlag durch ein Filter von der Flüssigkeit, versetzt diese bis zur schwachen alkalischen Reaction mit etwas kohlensaurem Kali, und läſst sie nun krystallisiren. Das vollständige Auskrystallisiren des Mellonkaliums geht sehr langsam von statten; eine mäſsig concentrirte warme Auflösung, in der man nach dem Erkalten nach zwei bis drei Stunden nur einen mäſsigen Absatz von Krystallen bemerkt, erstarrt häufig über Nacht zu einem dicken, nicht mehr flüssigen Brei von feinen Nadeln.

Wenn das Mellonkalium nach dieser zweiten Krystallisation noch gefärbt ist, wird es von neuem aufgelöst, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, und unter Zusatz von einer hinreichenden Menge Blutkohle zum Sieden erhitzt und filtrirt, wodurch die Flüssigkeit ihre Farbe verliert und nach dem Erkalten blendendweiſse Krystalle von Mellonkalium liefert.

Ehe ich die Eigenschaften der Mellonverbindungen beschreibe, will ich die Versuche angeben, welche angestellt wurden, um die Zusammensetzung und Constitution des Mellons fest zu stellen; ich habe mich hierzu des Mellonsilbers, Mellonbleis und Mellonquecksilbers bedient; Verbindungen, welche

man leicht durch wechselseitige Zersetzung von Mellonkalium, mit einem Silber-, Bleisalz oder Sublimatlösung erhält.

Wenn man die Darstellung des Mellonkaliums einer näheren Betrachtung unterwirft, so ergiebt sich von vorn herein, dafs zur Constitution der Mellonverbindungen weder Sauerstoff noch Wasserstoff als Bestandtheile gehören, denn die Entstehung des Mellonkaliums findet unter Umständen statt, welche die Mitwirkung dieser Elemente ausschliefsen.

In der Periode der Schmelzung von Blutlaugensalz mit Schwefel, wo die Bildung des Schwefelcyaneisens beginnt, kann die schmelzende Masse keinen Wasserstoff mehr enthalten; das aus der Umsetzung der Elemente des Schwefelcyaneisens sich bildende Mellon tritt an das Kalium des Schwelcyankaliums; in der geschmolzenen Masse kann das Mellonkalium nur im wasserfreien Zustande gedacht werden.

Es wäre denkbar gewesen, dafs das Mellonkalium wasserfrei, nur in diesem Gemenge mit Schwefelcyankalium existiren könne, dafs es, aus einer wässrigen Lösung krystallisirt, eine gewisse Portion Wasser so fest binde, dafs dieses Wasser als nicht mehr abscheidbar zur Constitution des krystallisirten Salzes würde gerechnet werden müssen.

Zu dieser Ansicht konnte man durch L. Gmelin's Analyse des Mellonbleis verführt werden, welches bei 130° eine Quantität Wasser zurückbehält, dessen Elemente hinreichen, um mit dem Blei, Bleioxyd und mit dem Mellon Mellonwasserstoff zu bilden. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Constitution dieser Bleiverbindung keinen Rückschlufs auf die der andern Metallverbindungen gestattet, dafs z. B. Mellonkalium und Mellonsilber wasserfrei erhalten werden können.

Zur Ermittelung des relativen Verhältnisses an Stickstoff und Kohlenstoff im Mellon, wurde getrocknetes Mellonblei mit Kupferoxyd verbrannt, und das erhaltene Gasgemenge auf die gewöhnliche Weise mit Kalilauge analysirt. Die letzten Portionen

Gas enthielten in 5 Volumtheilen 3 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Stickgas, das nämliche Verhältnifs, welche L. Gmelin bereits ermittelt hatte.

In einem anderen Versuche wurde trocknes Mellonquecksilber, in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre, der Rothglühhitze ausgesetzt, das sich entwickelnde Gasgemenge über Quecksilber aufgefangen und mit Kalilauge zusammengebracht. Durch die Zersetzung der Quecksilberverbindung hätte man Mellon und Quecksilber, und durch die des Mellons Stickgas und Cyangas im Volumverhältnifs von 1 : 3 erhalten müssen, allein die für Mellonquecksilber gehaltene Verbindung lieferte unter diesen Umständen die nämlichen Producte, wie die Mellonwasserstoffsäure. Man erhält im Anfang der Operation Stickstoffgas in einem weit gröfseren Verhältnifs, und erst das zu Ende erhaltene Gas besteht aus einem Gemenge von Stickgas und Cyangas, von welchem Kali $^3/_4$ absorbirt. Im Anfang entwickelt sich nämlich Stickgas und Blausäure, die sich zum Theil beim Auffangen condensirt.

Ueber das relative Verhältnifs des Stickstoffs und Kohlenstoffs kann man nach diesen und den früheren Versuchen nicht zweifelhaft seyn. Das Mellon enthält auf $1^1/_2$ Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff.

Durch die Calcination an der Luft von 0,8781 trocknem Mellonsilber wurden 0,4657 metallisches Silber erhalten.

Ferner lieferten 2,191 Mellonsilber 1,363 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

0,657 gaben 0,444 Kohlensäure und 0,016 Wasser.

Hiernach besteht das Mellonsilber aus:

			berechnet		gefunden
Mellon	1136,26	—	46,40	—	46,97
Silber	1351,61	—	53,55	—	53,03
	2514,87	—	100	—	100.

Aus 100 Theilen Mellonsilber hätte man der Rechnung nach erhalten müssen 18,05 pC. Kohlenstoff, es sind erhalten worden in dem ersten Versuch 17,10, in dem zweiten 18,54 pC. Koh-

lenstoff. Wenn das Silber als Oxyd, das Mellon als Wasserstoffsäure in dem Mellonsilber enthalten gewesen wäre, so hätte man anstatt 53 pC. Silber nur 51,4 pC. haben erhalten können.

2,191 Mellonsilber (die analysirte Menge) würden in diesem Falle 89 Milligram. Wasser geliefert haben, während im Maximo nur 31 Milligr. wirklich erhalten worden sind.

Nicht minder genaue Resultate lieferte, was den Wasserstoffgehalt betrifft, die Analyse des Mellonkaliums. 1,242 Grm. geschmolzenes Mellonkalium lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt $8\frac{1}{2}$ Milligr. Wasser. In einem zweiten Versuche wurden von 0,814 Mellonkalium 0,022 Grm. Wasser erhalten.

Wenn das trockene Mellonkalium 1 Aeq. Wasser oder seine Elemente als Bestandtheile enthielte, so würde man in der ersten Analyse über 72 Milligr., in der andern nahe an 50 Milligr. Wasser haben erhalten müssen.

Die erste Analyse lieferte 1,169 Grm., die zweite 0,780 Grm. Kohlensäure.

Aus 1,371 Mellonkalium wurden ferner 1,012 geschmolzenes, salpetersaures Kali erhalten. Das Mellonkalium wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, der Ueberschufs des Silbers durch etwas Salzsäure ausgefällt, sodann mit Salpetersäure mehrmals zur Trockene abgedampft und der Rückstand geschmolzen.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Kalisalzes folgende:

		berechnet		gefunden		
1 At. Mellon	6 At. Kohlenstoff 4 „ Stickstoff	27,52	—	26,37	—	25,88
1 At. Kalium		29,63	—	28,51		

Was den Kohlenstoff betrifft, so ist die Annäherung der berechneten Kohlenstoffmenge so grofs, als man bei der Verbrennung einer Kaliumverbindung nur erwarten kann.

Durch diese Versuche scheint mir die Zusammensetzung des

Mellons und sein Charakter als ein dem Cyan ähnliches, zusammengesetztes Radical festgestellt zu seyn, und ich gehe nun zur Beschreibung seiner Eigenschaften und der seiner Verbindungen über.

Mellon.

Die Darstellung des reinen Mellons ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Da das Mellon erst bei einer Temperatur zerlegt wird, welche weit höher ist als der Siedpunkt des Quecksilbers, so sollte man voraussetzen, dafs es aus dem Mellonquecksilber mit Leichtigkeit erhalten werden müfste; allein weder die dem Oxydul noch die dem Oxyde correspondirende Verbindung lassen sich rein erhalten. Fällt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Mellonkalium, so erhält man einen dicken, schweren, flockigen Niederschlag, welcher beim Glühen für sich Blausäure und beim Verbrennen mit Kupferoxyd sehr beträchtliche Mengen Wasser giebt; er enthält offenbar eingemengte Mellonwasserstoffsäure, welche durch die freie Säure der Quecksilberlösung niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird beim Trocknen grau und giebt beim Erhitzen metallisches Quecksilber ab, offenbar, indem das Mellonür in Mellonid übergeht.

Mischt man eine Auflösung von Sublimat mit Mellonkaliumlösung in der Kälte, so erhält man einen dicken, gelatinösen Niederschlag, welcher bei der gelindesten Erwärmung sein Ansehen ändert. Die Flüssigkeit nimmt eine milchige Beschaffenheit an, und es schlägt sich allmälig, ohne dafs sich die Flüssigkeit klärt, ein sehr feines, weifses Pulver zu Boden, welches nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen, Mellonkalium, zuletzt Cyankalium hinterläfst. Werden beide Auflösungen kochend vermischt, so bleibt die Mischung einige Minuten ganz klar und durchsichtig; beim Erkalten trübt sie sich, und man erhält einen kalifreien Niederschlag, dessen Quecksilbergehalt beim Waschen abnimmt.

Das reinste Mellon, was ich erhalten habe, war der Rückstand von der Destillation des Quecksilber-Mellonürs, zu dem Zeitpunkte, wo von dem sich entwickelnden Gemenge von Stickgas und Cyangas ³/₄ seines Volumens von Kalilauge absorbirt wurden.

In diesem Zustande stellt es ein hellgelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol und den indifferenten Flüssigkeiten unauflöslich ist. In Kalilauge löst sich das Mellon unter Ammoniakentwickelung, die Auflösung enthält ein Kalisalz, welches ich früher (diese Annal. Bd. X S. 45), so wie die Veränderungen, welche das Mellon durch Salpetersäure erleidet, wodurch es in Cyanilsäure übergeführt wird, beschrieben habe. In Schwefelsäurehydrat ist es in der Wärme völlig löslich, und wird durch Wasser wieder gefällt.

Bemerkenswerth ist seine grofse Verwandtschaft zu den Metallen, namentlich zu Kalium. Man kann eine Auflösung von Mellonkalium mit Jod kochen, ohne die geringste Zersetzung zu bemerken, das Jod färbt die Flüssigkeit braun und verflüchtigt sich beim Abdampfen, so dafs man bei einiger Concentration krystallisirtes Mellonkalium wieder daraus erhält.

Das Cyankalium löst unter den nämlichen Umständen eine grofse Menge Jod auf, die Flüssigkeit wird farblos und erstarrt beim Erkalten zu einer breiartigen, krystallinischen Masse von Jodcyan, welches beim Erhitzen in der bekannten Form von wolligen Krystallen sublimirt.

Das Mellon ist hiernach durch Jod aus seinen Verbindungen nicht abscheidbar, hingegen treibt es aus Jodkalium das Jod vollständig aus. Ein Gemenge von trocknem Jodkalium mit Mellon, schmilzt unter heftiger Entwickelung von Joddampf zu Mellonkalium zusammen.

Leitet man durch eine Auflösung von Mellonkalium Chlorgas, so entsteht ein weifser, schleimiger Niederschlag, der beim Waschen nicht chlorfrei erhalten werden kann, er löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe unter Gasentwickelung.

Beim Schmelzen des Mellons mit Kalihydrat erhält man Ammoniak und cyansaures Kali. Die Bildung dieses Salzes erklärt sich leicht, wenn man beachtet, dafs das Mellon seinen Elementen nach angesehen werden kann als Cyanstickstoff $Cy_3 + N$. Addiren wir zu dieser Formel die Elemente von 3 At. Wasser, so erhalten wir Ammoniak und Cyansäure.

Zu allen diesen Versuchen läfst sich mit denselben Erfolgen das Mellon benutzen, was beim Erhitzen und Glühen des sogenannten Schwefelcyans zurückbleibt; bei Einwirkung von wasserfreiem Chlorgas auf ein trocknes Gemenge von Kochsalz mit Schwefelcyankalium in gelinder Wärme, erhält man (wie in diesen Annalen Bd. X S. 6 weitläuftig beschrieben ist) nach dem Uebergiefsen des Rückstandes mit Wasser, eine dem Volumen nach beträchtliche Menge einer hellgelben, blättrigen, leichten, nach dem Glühen chlor- und schwefelfreien Substanz, welche sich in allen Eigenschaften wie Mellon verhält.

Zieht man die Bildung und Zusammensetzung des Mellons in Betracht, so scheint es nicht unwahrscheinlich zu seyn, dafs unter gewissen Umständen das Cyan selbst unter Abscheidung von Kohle in Mellon übergehen kann; das sog. Paracyan könnte leicht ein blofses Gemenge von Kohle mit Mellon, oder ein Kohlenstoffmellon seyn. Die Beobachtung Brown's, dafs beim Glühen das Paracyan allen Stickstoff verliert und eine reine Kohle hinterläfst, könnte leicht darauf beruhen, dafs das Mellon als Stickgas und Cyangas sich verflüchtigt, während die feuerbeständige Kohle zurückbleibt.

Leicht einzusehen ist wenigstens die Trennung des Stickstoffs vom Kohlenstoff nicht, insofern die gewöhnliche stickstoffhaltige Kohle auch bei den höchsten Temperaturen ihren Stickstoffgehalt nicht verliert.

In einer, mit Prof. Redtenbacher gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit über die Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs, beobachteten wir, dafs trockenes Cyansilber beim

Schmelzen plötzlich unter einer Feuererscheinung und heftiger Entwickelung eines brennbaren Gases sich zersetzt, und dafs der metallisch aussehende Rückstand bei Auflösung in Salpetersäure einen dunkelbraunen, flockigen Körper hinterläfst. Nach späteren Versuchen von Thaulow ist dieser braune Körper eine Silberverbindung, welche Stickstoff und Kohlenstoff in dem nämlichen Verhältnifs wie im Cyan enthält. Bei einer Wiederholung dieses Versuches lieferte in der That die Verbrennung der in Salpetersäure unlöslichen braunen Substanz mit Kupferoxyd ein Gasgemenge, welches Kohlensäure und Stickgas im Volumverhältnifs von 2 : 1 enthielt. Die Silberverbindung mehrmals hintereinander mit frischer Salpetersäure ausgekocht, hinterliefs nach dem Trocknen und Glühen in zwei Versuchen 43,4 pC. metallisches Silber, wonach sie auf 3 Aeq. Cyan oder seine Elemente 1 Aeq. Silber enthielte. Ein Gemenge von 1 Aeq. Mellonsilber mit 2 At. Kohle würde dasselbe Verhältnifs ergeben haben. Diese Voraussetzungen schienen mir durch einen Versuch entschieden werden zu können. War dieses sog. Paracyansilber ein Gemenge von Kohlensilber und Mellon, oder Kohle und Mellonsilber, so mufste es beim Glühen Cyangas und Stickgas liefern, es mufste Kohlensilber zurückbleiben. Was das Cyangas und Stickgas betrifft, so hat sich diefs vollkommen bestätigt.

In einer starken Rothglühhitze zersetzt sich das aus dem Cyansilber dargestellte Paracyansilber, man erhält sein mehr als hundertfaches Volum Cyangas und Stickgas, wiewohl nicht in dem relativen Verhältnifs, welches durch Mellon unter diesen Umständen geliefert worden wäre. Die beiden ersten Röhren enthielten Stickgas und Cyangas im Verhältnifs von 1 : 8, fünf andere wie 1 : 5, 1 : 4, 1 : 8. Mellon würde Stickgas und Cyangas im Verhältnifs von 1 : 3 geliefert haben. Da das Paracyansilber Halbcyansilber enthalten konnte, so ist es denkbar, dafs durch Cyanentwickelung aus diesem das Verhältnifs an Cyan vergröfsert wurde. Jedenfalls verdient dieser Gegenstand eine nähere

Erörterung, und die Thatsache, dafs Paracyan in der Silberverbindung in der Rothglühhitze wieder in Cyangas übergeht, und dafs ein Theil davon sich in Stickgas und Kohle zerlegt, bleibt stets von Interesse. Das Cyansilber oder Paracyansilber für sich, würde unter diesen Umständen kein Stickgas geliefert haben. Das bei dem Uebergang des Cyansilbers in Paracyansilber sich entwickelnde Gas, welches Thaulow für verschieden hält von gewöhnlichem Cyangas, zeigte keine Eigenschaft, die diese Meinung begründen könnte. Kalium verbrennt darin zu gewöhnlichem Cyankalium.

Das cyansaure Silberoxyd zeigt beim Erhitzen in völlig trockenem Zustande eine ganz ähnliche Feuererscheinung, wie das Cyansilber, es entwickelt sich mit Heftigkeit eine Menge Gas, und wenn, wie es wahrscheinlich ist, die Zersetzung desselben in einer ähnlichen Weise vor sich geht, wie die der correspondirenden Schwefelverbindung, so müfste man Stickgas und kohlensaures Gas im Verhältnifs von 1 : 3 und im Rückstande Mellonsilber erhalten. Auch hierüber habe ich einige Versuche angestellt. Für sich erhitzt, liefert das cyansaure Silberoxyd ein Gasgemenge, welches als Mittel in den sechs letzten Röhren auf 10 Vol. Stickgas 22 Vol. kohlensaures Gas enthielt; das Cyan für sich würde auf 10 Vol. Stickgas 20 Vol. Kohlensäure geliefert haben; es war demnach offenbar eine gewisse Menge Stickgas im Rückstande geblieben; beim Verbrennen dieses Rückstandes mit Kupferoxyd, wurde in den letzten neun Röhren des erhaltenen Gasgemenges auf 100 Vol. Stickgas 137 Vol. Kohlensäure gefunden, Mellonsilber würde unter diesen Umständen 150 Vol. Kohlensäure auf die nämliche Stickstoffmenge geliefert haben.

Mellonwasserstoffsäure. Vermischt man eine siedende Auflösung von Mellonammonium oder Mellonkalium mit Salpeter- oder Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, allein nach kurzer Zeit trübt sie sich und verdickt sich bei einiger Concentration zu einem blendendweifsen Brei von Mel-

lonwasserstoffsäure, aus einer verdünnten Lösung wird sie durch Mineralsäuren in weifsen Flocken gefällt. Die Angabe von L. Gmelin, dafs die Mellonwasserstoffsäure durch Essigsäure gefällt werde, bezieht sich auf das rohe, unreine Mellonkalium, und zwar auf eine schwefelhaltige Verbindung (vielleicht Schwefelmellonwasserstoffsäure?), welche demselben beigemischt ist und von der es durch häufige Krystallisation befreit wird.

Die Mellonwasserstoffsäure ist im trocknen Zustande weifs, abfärbend wie Kreide, sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in siedendem Wasser löslich; die Auflösung röthet stark Lackmus, sie ist unlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Sie gehört zu den stärkeren Säuren, so dafs sie z. B. aus ihren Kalisalzen mehrere organische Säuren austreibt. In essigsaurem Kali löst sie sich in der Wärme mit derselben Leichtigkeit, wie in ätzendem oder kohlensaurem Kali, und diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen von Mellonkalium. Mit Jodkalium trocken gemischt, treibt sie beim Erhitzen Jodwasserstoffsäure und Jod aus.

Für sich erhitzt, zerlegt sie sich anfänglich in Stickgas und Blausäure, sie wird später gelb und liefert das an seiner purpurrothen Flamme leicht erkenntliche Cyangas. Auch die dem Anschein nach reinste Mellonwasserstoffsäure hinterläfst an der Luft geglüht, eine Spur Cyankalium oder cyansaures Kali.

Um zu ermitteln, ob die bei 100° getrocknete Mellonwasserstoffsäure wasserfrei ist oder Wasser in chemischer Verbindung enthält, wurde das bei ihrem Verbrennen mit Kupferoxyd sich entwickelnde Verhältnifs von Kohlensäure und Wasser bestimmt.

Wenn die Mellonwasserstoffsäure auf 6 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Wasserstoff enthält, so müfste man für je 100 Theile Kohlensäure bei ihrer Verbrennung 21,66 Wasser, wäre sie ein Hydrat mit 1 At. Wasser, so würde man 43,32 Wasser erhalten müssen.

Durch den Versuch wurde erhalten:

I. auf	100	Kohlensäure	19,62	Wasser
II. „	„	„	27,27	„
im Mittel auf	100	Kohlensäure	23,44	Wasser,

woraus hervorgeht, dafs diese Säure im trockenen Zustande, wie sich's wohl voraussehen liefs, kein Hydrat ist.

Obwohl die Mellonwasserstoffsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren in den ersten Augenblicken keine Veränderung zu erleiden scheint, so erfolgt demungeachtet eine vollständige Zersetzung derselben, wenn man sie in der Hitze länger darauf wirken läfst.

Setzt man einem dünnen Brei von frisch niedergeschlagener Mellonwasserstoffsäure Salzsäure oder Salpetersäure zu und erhält die Mischung im Sieden, so löst sich nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden alles auf; man erhält eine klare Flüssigkeit, die auch beim Erkalten sich nicht trübt und keine Mellonwasserstoffsäure wieder absetzt. Dampft man die saure Flüssigkeit zur Trockne ab und erhält sie in einer angemessenen Temperatur, bis die freie Salzsäure entfernt ist, so erhält man einen weifsen Rückstand, der in Wasser Salmiak abgiebt. Die Producte dieser Zersetzung sind in diesem Augenblick zum Gegenstand einer Untersuchung von Hrn. Chodnew gewählt worden, der seine Resultate in einem der nächsten Hefte dieser Annalen mittheilen wird.

Mellonkalium. Die Darstellung des Mellonkaliums ist S. 345 ausführlich erwähnt worden. Eine in der Wärme gesättigte Lösung krystallisirt bei langsamem Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten, farblosen, unter dem Mikroskope durchsichtigen Nadeln und erstarrt zu einer breiartigen Masse von Krystallen, welche Krystallwasser enthalten. In Alkohol sind sie unlöslich, so zwar, dafs eine wässerige Lösung mit Alkohol gemischt, sich augenblicklich trübt und beim ruhigen Stehen Krystalle absetzt. Aus

einer siedendheifsen Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, krystallisirt das Mellonkalium besonders schön. Das Mellonkalium verwittert an der Luft, die seidenartig aussehenden Nadeln werden weifs und glanzlos. Bei 120° verliert es 4/5 Krystallwasser, nach dem Schmelzen oder bei 150° getrocknet, wird es wasserfrei. Es besitzt einen sehr bittern Geschmack.

1,7355 krystallisirtes Mellonkalium verloren nach dem Schmelzen 0,441 Wasser oder 25,41 pC. Hiernach besteht das krystallisirte Salz aus

			berechnet		gefunden
1 At. Mellonkalium	1653,18	—			
5 „ Wasser	562,5	—	25,38	—	25,41.

Der letzte Atom Wasser entweicht aus dem bei 120 — 150° getrockneten Salz unter schwachem Aufblähen. Das geschmolzene Salz ist dickflüssig, gelblich, es erstarrt nach dem Erkalten zu einer undurchsichtigen, krystallinischen Masse, die sich stark zusammenzieht, so dafs sich Höhlungen bilden, welche mit Krystallnadeln ausgefüllt sind.

In verschlossenen Gefäfsen über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, entwickelt das Mellonkalium Stickgas und Cyangas, es bleibt Cyankalium.

An der Luft geschmolzen, oxydirt sich das Mellonkalium mit der gröfsten Leichtigkeit; es entstehen vorzüglich zwei Producte, wovon das eine cyansaures Kali, das andere ein weit schwerer lösliches Kalisalz ist.

Platingefäfse werden durch schmelzendes Mellonkalium sehr stark angegriffen.

Mellon-Natrium. Diese Verbindung erhält man am besten durch Behandlung von Mellonbarium mit kohlensaurem Natron; sie krystallisirt in wasserhaltigen, weifsen, seidenartig glänzenden Nadeln, welche unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser sind.

Mellon-Ammonium. Durch wechselseitige Zersetzung von

Mellonbarium mit kohlensaurem Ammoniak, erhält man dieses Salz sehr rein; es ist in seiner äufseren Beschaffenheit nicht zu unterscheiden von dem Mellonkalium, enthält Krystallwasser, was in erhöhter Temperatur entweicht. Das trockene Salz einem höheren Hitzgrade ausgesetzt, verliert Ammoniak, der Rückstand wird gelb und liefert ähnliche Producte, wie die Mellonwasserstoffsäure; es ist in Alkohol unlöslich.

Mellonbarium. Beim Zusatz von Mellonkalium zu Chlorbariumlösung erhält man einen dicken, weifsen Niederschlag, der sich in vielem siedenden Wasser vollkommen löst. Beim Erkalten der gesättigten Lösung krystallisirt Mellonbarium in durchsichtigen, kurzen Nadeln, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, wovon 5 Aeq. (20,87 pC.) bei 130° entweichen.

Mellon-Strontium. Wird wie das Mellonbarium erhalten, unterscheidet sich von diesem nur durch seine gröfsere Löslichkeit in Wasser. Eine siedend gesättigte Auflösung erstarrt zu einem Brei von feinen Nadeln.

Melloncalcium. Durch wechselseitige Zersetzung von Mellonkalium mit Chlorcalcium erhält man einen dicken, weifsen Niederschlag, der in der Wärme noch löslicher ist wie Mellonstrontium und eben so leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aeq. Wasser, wovon 3 Atome 18,05 pC. bei 120° entweichen.

Mellonmagnesium. Diese Verbindung ist noch löslicher wie das Kalksalz. Eine Auflösung von Bittersalz läfst sich mit Mellonkaliumlösung mischen, ohne dafs sogleich ein Niederschlag entsteht, erst bei längerem Stehen scheidet sich Mellonmagnesium in feinen weifsen, verfilzten Nadeln ab.

Bemerkenswerth für die vier vorhergehenden Salze ist ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten, sie sind viel leichter löslich in reinem Wasser, als wie in Wasser, welches ein Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Bittererdesalz enthält. Besonders auffallend zeigt sich diefs, wenn eine kaltgesättigte Auflösung eines dieser Salze in reinem Wasser, das Barytsalz z. B. mit Chlorbariumlösung,

das Strontiansalz mit Chlorstrontiumlösung etc. versetzt wird; augenblicklich entsteht alsdann ein krystallinischer sehr häufiger Niederschlag von Mellonbarium, Mellonstrontium etc.

Mellonkupfer erhält man aus Kupfervitriol und Mellonkalium in Gestalt eines schön papageigrünen Niederschlags, der in siedendem Wasser nur wenig löslich ist. 100 Gewichtstheile des in gelinder Wärme (bei 35°) getrockneten Salzes, liefern beim Verbrennen mit Kupferoxyd 23,94 pC. Wasser; das Salz enthält mithin im Ganzen 5 Atome Wasser, welche 22,23 pC. dntsprechen. Beim Erhitzen auf 120° verliert es $^4/_5$ seines Wassergehaltes indem es schwarz wird.

Schwefelsaures Manganoxyd wird durch Mellonkalium *weifs gelatinös*, Kupferchlorür *hochgelb*, Kobaltsalze *pfirsichblüthroth*, Eisenoxydsalze *dunkelgelb*, Eisenoxydulsalze *weifs* mit einem Stich ins grünliche, Chromoxydsalze *grün*, Brechweinstein *weifs* gefällt; die Niederschläge sind schwer in Wasser löslich.

Mellonsilber stellt einen weifsen gelatinösen Niederschlag dar, der bei 120° wasserfrei ist.

Die Verbindungen des Mellons mit Chlor, Sauerstoff etc. bedürfen einer näheren Untersuchung.

Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien;

von Dr. *H. Will* und Dr. *R. Fresenius.*

Die neuesten Erfahrungen in der Landwirthschaft haben es zur Evidenz gebracht, dafs die Fruchtbarkeit der Ackererde von gewissen mineralischen Stoffen abhängig ist, welche die Pflanzen zu ihrer Entwicklung bedürfen, und in dieser Beziehung ist die Kenntnifs der Zusammensetzung der Pflanzenaschen, als des

Inbegriffs aller Bestandtheile, welche die Pflanzen dem Boden entziehen, und die in den Ernten hinweggenommen werden, von der höchsten Wichtigkeit. Die Analysen der Aschen der Culturpflanzen haben über die Ursachen der Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels das schönste und klarste Licht verbreitet; wir erfahren durch sie, in welchem Verhältnifs die Bodenbestandtheile von den verschiedenen Gewächsen aufgenommen werden, und lernen diejenigen kennen, welche für jede einzelne Pflanze der Boden als Hauptbedingung ihres kräftigen und üppigen Wachsthums, enthalten mufs. In der gewöhnlichen Ackerwirthschaft werden dem Boden lösliche Stoffe aller Art in dem Dünger zugeführt, und da die Wurzeln, in Beziehung auf ihr Aufsaugungsvermögen für lösliche Salze keine Auswahl treffen, so ist es schwer, unter den Bestandtheilen ihrer Aschen die nothwendigen von den entbehrlichen und zufälligen zu unterscheiden.

Nur die Bekanntschaft mit den mineralischen Bestandtheilen solcher Culturgewächse, die ohne alle Zufuhr von Dünger gebaut, und von einem Boden gewonnen wurden, der niemals Dünger empfangen hatte, konnten in dieser Beziehung eine festere Grundlage zu unzweifelhaften Schlüssen abgeben, nur die Bestandtheile selbst als die normalen unorganischen Vermittler des Lebens dieser Gewächse angesehen werden.

In Europa giebt es vielleicht aufser Ungarn kein Land, dessen Reichthum an mineralischen Nahrungsstoffen es seit Jahrhunderten gestattete, die reichlichsten Ernten von Culturpflanzen ohne alle Zufuhr von Dünger zu erzielen, und unter diesen ist, als Gegenstand des Handels, der Taback sicher einer der wichtigsten. Es war zu erwarten, dafs die vergleichende Untersuchung mehrerer Sorten ungarischer Tabacke in dieser Hinsicht allen nur zu wünschenden Aufschlufs gewähren und eine sichere Basis zu weiteren Anwendungen liefern würde. Um mich in den Besitz dieser Tabacke zu setzen, wandte ich mich an meinen Freund Herrn Hofrath **Baumgärtner** in Wien,

der wissenschaftlichen Welt wohlbekannt als einer der ersten und gediegendsten Naturforscher und Physiker, um durch seine Vermittelung die Erlaubnifs zur Ausfuhr ins Ausland des zu dieser Arbeit nöthigen Materials zu erwirken. Mit der gröfsten Bereitwilligkeit wurde von Seiten der k. k. östreichischen Finanzbehörde nicht nur dieser Wunsch erfüllt, sondern die Bedeutung der Frage, um deren Ermittelung es sich handelte, in ihrem vollen Werthe erkennend, kam mir diese Behörde, in der Ausführung der Arbeit, mit der seltensten Liberalität zu Hülfe, indem sie die ganze Quantität der zu untersuchenden Tabackssorten kostenfrei zu meiner Verfügung nach Giefsen sandte. Die Unterstützung, welche dieser Untersuchung, deren praktischer Nutzen sich jetzt kaum übersehen läfst, auf eine so wohlwollende und freundliche Weise von Seiten der k. k. östr. Finanzbehörde gewährt wurde, verpflichtet mich zum Ausdrucke des wärmsten Dankes, einen höheren und dauernderen werden ihr die Annalen der Wissenschaft zollen. Nicht minder dankbar bin ich der Grofsh. Hessischen Oberzollbehörde, welche, von dem Zwecke der Sendung unterrichtet, die zollfreie Einfuhr der Tabacke mit der gröfsten Zuvorkommenheit auf sich nahm.

Die Untersuchung selbst ist durch meine beiden Assistenten Dr. Will und Dr. Fresenius mit der gröfsten Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt ausgeführt, und die Arbeit durch ihre Bemühungen mit einer zuverlässigen Methode zur Analyse von Pflanzenaschen überhaupt, bereichert worden. Die Untersuchung der organischen Bestandtheile der ungarischen Tabacke in Beziehung auf ihren Gehalt an Nicotin etc., wird den Gegenstand einer spätern Arbeit ausmachen. J. L.

Seitdem in der neuesten Zeit von Hrn. Professor Liebig die Wichtigkeit, der wahre Werth der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen für das Bestehen der letzteren erkannt und nachgewiesen ist, ist es eine Aufgabe von dem höchsten Interesse für die Pflanzenphysiologie und die Landwirthschaft geworden, eine Reihe zuverläfsiger und nach der in dem Werke »die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie« ausgesprochenen Richtung hin angestellter Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen jeder Art zu besitzen. Wir sagen zuverläfsiger und nach dieser Richtung hin ausgeführter Analysen, denn die schon vorhandenen genügen diesen beiden Forderungen nur theilweise.

de Saussure gebührt unbestritten das Verdienst, in seinen musterhaften Arbeiten *„über die Vegetation,“* den ersten Impuls zur Erkenntnifs der Wichtigkeit der unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien gegeben zu haben; er hat diefs durch eine Reihe von Analysen der Asche zahlreicher Pflanzen und Pflanzentheile bewiesen. Allein die dem damaligen Standpunkte der analytischen Chemie entsprechenden Methoden der quantitativen Bestimmung gerade der wichtigeren Aschenbestandtheile, der Phosphorsäure z. B., erlaubt nicht, die Resultate von de Saussure's Analysen mit der Sicherheit zu benützen, welche zur Erkenntnifs der Function der unorganischen Basen und Säuren in dem Pflanzenleben führen kann.

Aufser dem letztgenannten Naturforscher hat auch Berthier*) eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Analysen der Aschen verschiedener Hölzer ausgeführt, lediglich aber in der Absicht, zu erforschen, welche Rolle möglicherweise die Asche solcher Holzarten, die als Brennmaterial zu metallurgischen Operationen verwendet werden, bei diesen Processen selbst zu übernehmen vermöchte.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXII. p. 240.

Berthier fand, bei Vergleichung seiner mit grofser Sorgfalt gewonnenen analytischen Resultate schon, dafs die Beschaffenheit des Bodens auf die Natur der Asche von Einflufs seyn müsse; er beobachtete, dafs die Asche der nämlichen, aber auf einem verschiedenen Boden gewachsenen Holzart wesentliche Verschiedenheiten in der Zusammensetzung darbietet. Es zeigte sich aber auch, dafs die Aschen verschiedener, auf dem nämlichen Boden producirter Vegetabilien sehr von einander abweichen, und dafs die Aschen gleichartiger oder verwandter Gewächse, wenn sie demselben Boden entsprangen, auch eine gleichartige oder verwandte Zusammensetzung besitzen.

Endlich haben Wiegmann und Polstorff*) durch Bestimmung der Aschenquantitäten von Pflanzen, die in Sand und in künstlicher Ackererde vegetirt hatten, auf das entschiedenste dargethan, dafs das Gedeihen der Pflanzen, ihr Wachsthum und völlige Entwickelung unzertrennlich an die Gegenwart von unorganischen Materien im Boden geknüpft ist, dafs die Pflanze also nicht zum Samentragen gelangt, wenn dem Boden phosphorsaure Salze u. s. w. fehlen.

Alle vorliegenden Beobachtungen zeigen mit Bestimmtheit, dafs die Pflanze alle *gelösten* mineralischen Bestandtheile, welche der Boden ihr darbietet, ohne Auswahl aufnimmt; aus den vorhandenen Aschen-Analysen ergiebt sich aber auch eben so zweifellos, dafs sie eine Auswahl trifft in den unorganischen Materien, welche sie in ihren verschiedenen Theilen und Organen assimilirt, welche sie in ihren Organismus als nothwendigen Bestandtheil aufnimmt, gerade so wie wir diefs von dem Organismus des Thieres kennen.

Eine natürliche Folge hiervon ist, dafs wir bei der Analyse von Pflanzenaschen eine Anzahl von Materien finden, welche

---

*) Ueber die unorgan. Bestandtheile der Pflanzen; gekrönte Preisschrift. Braunschweig 1842.

sicher nicht der Pflanze, einem ihrer Organe angehört haben; sie sind in dem Safte noch gelöst vorhanden gewesen, und wir müssen sie bei dem Einäschern mit den wesentlichen, assimilirt gewesenen und assimilirbaren Mineralbestandtheilen gemengt erhalten, da wir kein Mittel besitzen, sie unbeschadet des Zwecks der Analyse vor der Einäscherung abzuscheiden.

In dem Samen der Pflanze hat die Natur, ähnlich wie in das Ei, in die Milch des Thiers, alle Materien niedergelegt, welche zur Entwickelung des jungen Individuums unentbehrlich sind, so lange dasselbe noch nicht die Fähigkeit oder die Organe besitzt, seine Nahrung von Aufsen aufzunehmen. Wir werden also in der Asche der Samen die der Pflanze unentbehrlichsten unorganischen Nahrungsmittel angehäuft und rein abgeschieden vorfinden.

Die Untersuchungen von Samen-Aschen, so weit sie bis jetzt vorliegen, haben ergeben, dafs die der Samen der Cerealien, der Leguminosen, der Cruciferen, und von den baumartigen Gewächsen, der Coniferen, fast ausschliefslich aus phosphorsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden bestehen; sie brausen mit Säuren nicht auf, sie enthalten keine, oder nur Spuren von Chlormetallen, dagegen wechselnde Quantitäten von Kieselerde und schwefelsauren Salzen. Die Asche der Samen der Eiche, der zahmen und wilden Kastanie, der Buche, und wahrscheinlich die von vielen anderen Bäumen, brausen mit Säuren stark auf; sie enthalten, neben phosphorsauren Salzen auch kohlensaure Salze in bedeutender Menge, welche letztere in dem Samen als pflanzensaure Salze vorhanden gewesen sind. Die Menge der Chlormetalle, der schwefelsauren Salze und der Kieselerde ist auch in diesen Aschen, im Verhältnifs zu der der übrigen Bestandtheile, nur sehr gering.

Wir schliefsen hieraus, dafs phosphorsaure Salze für die Cerealien u. s. w. unentbehrliche Mineralbestandtheile sind, dafs

die Kastanie und Eiche u. s. w., neben diesen auch noch Alkalien bedarf, die nicht an Phosphorsäure gebunden sind.

Es ist im gegenwärtigen Augenblick noch schwierig, eine genaue Sichtung der sogenannten wesentlichen und unwesentlichen Aschenbestandtheile vorzunehmen. Die Pflanze bedarf in ihren verschiedenen Theilen und zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung auch verschiedener Quantitäten und Qualitäten von Mineralbestandtheilen; es läfst sich kein Aschenbestandtheil bis jetzt als völlig unwesentlich erklären. Wir können aber einen Unterschied machen zwischen solchen Bestandtheilen, welche in der Pflanze irgend eine Function verrichteten und solchen, welche in derselben noch vorhanden waren, ohne eine Verwendung gefunden zu haben, welche diese Anwendung gleichsam noch erwarteten, und so das Material zur fortschreitenden Entwickelung und Ausbildung darboten. Hierzu kann man z. B. die in den Pflanzenaschen nie fehlenden Chlorverbindungen der Alkalimetalle und die schwefelsauren Salze rechnen, beide sind, als lösliche Verbindungen, in dem Safte einer jeden Pflanze vorhanden, sie sind ihr auch ohne Zweifel unentbehrlich, um ihr gewisse Elemente zu liefern, aber man hat bis jetzt noch nicht nachgewiesen, dafs sie von der Pflanze als Bestandtheil eines ihrer Organe aufgenommen wurden. Die Asche der saftreichen Salzpflanzen enthält nach Guibourt *) auf 69 pC. kohlensaure Salze nur 17 pC. Chlorkalium. Man kann hier mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs die Basis des pflanzensauren Salzes nur als Chlormetall von der Pflanze aufgesogen wurde, oder dafs sie wenigstens von diesem abstammt; es ging eine Zerlegung der Chlorverbindung vor sich, in welcher der elektronegative Bestandtheil der letzteren eine unwesentliche Rolle

*) Journ. de pharm. T. XXVI. S. 264.

spielte; die Chlorverbindung der Alkalien und alkalischen Erden, welche den Salzpflanzen so unentbehrlich erscheint, kann wahrscheinlich durch andere Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden ersetzt werden, vorausgesetzt dafs sie der Pflanze nicht schädlich und eben so leicht löslich sind (also im Verhältnifs zu der Menge des Saftes in derselben Quantität der Pflanze dargeboten werden).

Man kann auch auf die Unwesentlichkeit dieser Aschenbestandtheile aus dem Umstande schliefsen, dafs ihre Quantität in einer und derselben Pflanze wechselt, ohne dafs man einen ersetzenden Bestandtheil in irgend einer Form dafür findet. Die Menge der schwefelsauren Salze in einer Asche kann indessen auch von der Art der Darstellung der letzteren abhängig seyn. Bei starker Glühhitze und hinreichendem Luftzutritt kann der in den stickstoffhaltigen Pflanzensubstanzen enthaltene Schwefel ganz oder theilweise in Schwefelsäure übergeführt werden. Bisweilen aber, wenn Aschen nicht lange genug bei Luftzutritt geglüht waren, entwickeln sie auch mit Säuren nicht unbeträchtlich Schwefelwasserstoff, der von reducirten schwefelsauren Salzen herrührt. In diesem Fall mufs die Asche, wenn man sie quantitativ analysiren will, bis zur völligen Oxydation des Schwefelmetalls geglüht werden.

Die in fast allen Aschen von Pflanzen und Pflanzentheilen (mit Ausnahme der von manchen Samen) sich vorfindende Kohlensäure ist, sowie die meistens noch beigemengte Kohle, immer nur als zufälliger, durch die Operation des Einäscherns erzeugter Bestandtheil zu betrachten, ihre Quantität ist ebenso abhängig von der Quantität uud Qualität der vorhandenen Basen, als von dem beim Einäschern stattfindenden Hitzgrade.

Werfen wir nun vorerst einen Blick auf die unorganischen Verbindungen, die man bis jetzt in normalen Aschen von Vegetabilien aufgefunden hat. Es sind folgende:

Basen:	Säuren oder sie vertretende Körper:
Kali	Kieselsäure
Natron	Phosphorsäure
Kalk	Schwefelsäure
Bittererde	Kohlensäure
Eisenoxyd	Chlor
Manganoxyd	Jod
	Brom
	Fluor *).

Mit Ausnahme des Jods, Broms, Fluors und des Manganoxyds begegnet man obigen Säuren und Basen fast ausschliefslich in jeder Pflanzenasche. Von mehreren Chemikern ist auch Thonerde als Bestandtheil der Pflanzenaschen angegeben oder

*) Dafs die Meerespflanzen, und folglich auch ihre Asche, Jod und Brom enthalten, ist seit längerer Zeit bekannt; der Jodgehalt mancher derselben ist so bedeutend, dafs man, wie in Schottland, die fabrikmäfsige Gewinnung dieses Elementes darauf gründete. Das Vorhandenseyn des *Fluors* in manchen Pflanzenaschen, obwohl mit Sicherheit vorauszusehen, ist indessen nicht dargethan gewesen. Aus sorgfältigen, unter meiner Leitung von den Herren James, Müller und Blake wiederholt angestellten Versuchen hat sich ergeben, dafs die Asche von in der französischen Schweiz cultivirter Gerste (Stroh sammt Körnern) eine sehr geringe, aber noch deutlich nachweisbare Spur davon enthielt. Der bedeutende Kieselerdegehalt erschwert die Nachweisung sehr; das Verfahren war das von H. Rose angegebene, nämlich Schmelzen der Asche mit kohlensaurem Alkali, Lösen in Wasser, Neutralisiren in einer Platinschale mit Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak nach dem Abdunsten der Kohlensäure, und Fällen des Filtrats mit Chlorcalcium. Man mufs mindestens 10 — 12 Grm. Asche zu einem Versuch nehmen. — Man wird diesem, in den Zähnen und Knochen der Thiere aus den genossenen Pflanzen sich ansammelnden Element ohne Zweifel noch häufiger in den Pflanzenaschen begegnen, da es als fast beständiger Begleiter der Phosphorsäure, fast ebenso auf der Erdoberfläche verbreitet seyn mufs, als diese letztere, der Pflanzen- und Thierwelt so unentbehrliche Säure selbst.

Will.

aufgefunden worden. Berthier fand dagegen in keiner der von ihm untersuchten Aschen eine Spur. Wir haben sie ebenfalls vergeblich in allen sorgfältig dargestellten Aschen gesucht. de Saussure giebt zwar als Bestandtheil der Heidelbeer-, Fichten- und Oleander-Asche 17,5 — 14,8 und 28,8 pC. Thonerde an; er hat aber ohne Zweifel die phosphorsauren Erden dafür gehalten, und in allen späteren Analysen, wo er die phosphorsauren Verbindungen bestimmte, findet er keine oder nur Spuren von Thonerde. Das Verhalten der Thonerde gegen Lösungsmittel zeigt schon, dafs sie von den Pflanzen nicht aufgenommen werden kann. Die reine Thonerde löst sich, so wenig wie die phosphorsaure, in kohlensäurehaltigem Wasser und wenn wir das in seinen Löslichkeitsverhältnissen analoge phosphorsaure Eisenoxyd in fast jeder Pflanzenasche finden, so beruht diefs darauf, dafs diese Verbindung als *Oxydulsalz*, das in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist, von den Pflanzen aufgenommen wird. Wären die in der Dammerde so reichlich vorhandenen Thonerde-Verbindungen löslich, so müfsten wir in jeder Pflanzenasche dieselbe vorfinden. Wenn sie in einzelnen Fällen unbezweifelt nachgewiesen worden ist, so hat man allen Grund anzunehmen, dafs sie ebenso wie der Sand, dem man bei fast allen Aschen-Analysen begegnet, von dem Staub herrührt, der die Pflanze vor dem Einäschern bedeckte und der oft nicht sorgfältig genug entfernt wird. Bisweilen ist auch Kupferoxyd in Pflanzenaschen aufgefunden worden, namentlich haben es Meifsner und Sarzeau in der Asche von Cerealien nachgewiesen. In manchen Gegenden Deutschlands werden die Samen der Cerealien, vor der Aussaat, mit einer Auflösung von Kupfervitriol getränkt, was verhindert, dafs die Ernte nicht von dem sogenannten Brande befallen wird. Findet man Kupferoxyd in einer Asche, so mag diefs entweder von obiger Behandlung oder auch von dem Vorhandenseyn eines Kupfer führenden Minerals in dem

Boden abhängen; immer aber ist dieses Oxyd als unwesentlicher und zufälliger, der Pflanze nicht nothwendiger Aschenbestandtheil zu betrachten.

Die relativen Verhältnisse der oben aufgeführten Aschenbestandtheile sind, je nach der Natur der Pflanzen oder des Pflanzentheils (aber auch je nach der Beschaffenheit des Bodens) so wechselnd, dafs man versucht hat, eine Eintheilung der Pflanzen nach dem vorwaltenden Aschenbestandtheil zu begründen. Diese Classificirung wird erst dann, wenn man über eine bedeutende Anzahl von zuverlässigen Aschen-Analysen verfügen kann, die erforderliche Bestimmtheit und Ausdehnung erlangen können; für unsern gegenwärtigen Zweck, die Feststellung einer Methode der quantitativen Aschen-Analyse, die je nach dem Vorwalten mancher Bestandtheile eine unbedeutende Modification erleidet, reicht uns eine solche Abtheilung der Pflanzen-Aschen nach den allgemeinsten Umrissen hin.

Man kann sämmtliche Pflanzenaschen ihrer Zusammensetzung nach in folgende 3 Haupt-Gruppen bringen:

a) Aschen mit vorwaltenden *kohlensauren Alkalien* und *kohlensauren Erden.* Eine solche Asche liefern die Holzarten, die krautartigen Gewächse und Flechten, sofern sie reich an pflanzensauren Salzen sind.

b) Aschen mit vorwaltenden *phosphorsauren Alkalien* und *alkalischen Erden.* — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

c) Aschen mit vorwaltender *Kieselerde.* — Eine solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Es ist einleuchtend, dafs diese Eintheilung nicht streng seyn kann und dafs sich, aufser den jetzt schon bekannten Beispielen, zahlreiche Uebergänge von einer zur andern Gruppe finden werden. Die Asche des Mistels *(Viscum album)* bildet z. B. ein Mittelglied zwischen der ersten und zweiten Gruppe, sofern sie neben den kohlensauren Verbindungen auch reich an phosphorsauren ist; dasselbe gilt für die Asche der Samen der Eiche *(Quercus Robur)* und der zahmen Kastanie *(Fagus Castanea).*

Die Asche mancher Samen, wie die der Hirse *(Milium sativum)*, des Hafers *(Avena sativa)* und auch der Gerste *(Hordeum vulgare)* ist so reich an Kieselerde, dafs man sie ebenso gut der zweiten wie der dritten Gruppe einreihen könnte.

Die Culturpflanzen lassen sich je nach dem Vorwalten ihrer im Wasser, oder in Säuren löslichen oder in beiden unlöslichen Aschenbestandtheilen in drei Gruppen bringen, welche Hr. Prof. Liebig mit *Kali-*, *Kalk-* und *Kiesel*pflanzen bezeichnet hat, gleichgültig, ob die im Wasser löslichen Bestandtheile Kali oder Natron oder beide zugleich, ob die in Säuren löslichen Kalk allein oder Kalk und Bittererde enthalten. Als eine natürliche Folge des von Hrn. Prof. Liebig aufgestellten Vertretungsgesetzes ergiebt sich von selbst, dafs eine der Kalkgruppe angehörende Pflanze unter Umständen mehr oder eben so viel von in Wasser, wie in Säuren löslichen Aschenbestandtheilen liefern, und also zu beiden Gruppen gerechnet werden kann, wozu namentlich unsere Analysen der Tabacksaschen, welche die Vertretung des Kalks durch Alkalien aufser Zweifel stellen, einen interessanten Beleg liefern. Auf Alles dieses übt die Natur des Bodens einen ganz bestimmten Einflufs aus.

Wir gehen nun zur Beschreibung einer Methode der quantitativen Analyse der Aschen über, einer Methode, die sich uns bis jetzt als die einfachste und zuverlässigste bewährt hat. Obwohl dieses Verfahren in seinen einzelnen Theilen nur wenige neue Thatsachen für die Wissenschaft darbietet und ein solches oder ähnliches von jedem geübteren Chemiker mit Leichtigkeit erdacht oder zusammengestellt werden kann, so halten wir seine ausführliche Mittheilung doch durch den Umstand gerechtfertigt, dafs sie umfassend noch nicht versucht ist, und dafs es gewifs manchem Chemiker, der, die Wichtigkeit des Gegenstandes einsehend, mit Aschen-Analysen sich beschäftigen will, erwünscht seyn mufs, eine Methode an der Hand zu haben, deren Zuverlässigkeit er nicht erst durch eine Reihe zeitraubender Versuche erproben mufs.

Methode der quantitativen Aschen-Analyse.

Bereitung der Asche. Es versteht sich von selbst, dafs man zur Darstellung der Pflanzenaschen von fremden Beimengungen völlig befreites Material anwenden mufs. Samen, Kräuter, Wurzeln werden vor dem Einäschern sorgfältig ausgesucht und von anhängendem Staub gereinigt. Dieses Reinigen darf nicht durch Waschen mit Wasser vorgenommen werden, weil hierdurch leicht die löslichen Salze der Pflanze ausgezogen werden; aus demselben Grunde darf man solche Vegetabilien zur Einäscherung nicht wählen, welche im abgestorbenen, todten Zustande dem Regen oder feuchter Witterung ausgesetzt waren. Wenn man nicht gerade beabsichtigt, die Asche trockner Pflanzen zu untersuchen, also die Ursache ihrer Krankheit zu erforschen, so nimmt man dieselben immer im normalen, kräftigen Zustande.

Durch eine Aschenanalyse kann man zweierlei zu erfahren wünschen.

Man will entweder die Quantität und Qualität der unorganischen Bestandtheile irgend einer Pflanzenspecies oder eines Theils derselben kennen lernen, oder aber man wünscht aus der Zusammensetzung einer Asche einen Schlufs auf die Beschaffenheit des Bodens, auf seinen Gehalt an Alkalien, alkalischen Erden und phosphorsauren Salzen ziehen zu können. In letzterem Fall reicht oft schon eine qualitative Analyse der Asche *sämmtlicher* auf dem betreffenden Boden gewachsener Pflanzenspecies hin. Kennt man einmal die Zusammensetzung der Asche vieler Pflanzen, auch derjenigen, welche der Landwirth gewöhnlich mit »Unkraut« bezeichnet, so wird man schon aus diesen Daten auf den Gehalt des Bodens an diesem oder jenem Bestandtheil, und auf seine Fähigkeit, diese oder jene Culturpflanze zu ernähren, schliefsen können.

Je nach diesen Zwecken also wählt man sein Material zur Einäscherung. Hölzer, sperrige Kräuter und Wurzeln verbrennt

man am besten, nach vorherigem scharfen Trocknen, auf einer reinen, eisernen Platte; Blätter, Früchte und Samen äschert man zweckmäfsig in einem hessischen, zwischen glühenden Kohlen schief stehenden Schmelztiegel ein. Bisweilen brennt sich die Asche sehr leicht weifs; manche Samen bedürfen indessen eines mehrtägigen Glühens, bis alle, oder der gröfste Theil der von den phosphorsauren Salzen eingeschlossenen Kohle verbrannt ist; als Regel hat man hierbei festzuhalten, dafs die Temperatur nicht allzuhoch seyn darf, damit die an alkalischen Salzen reichen Aschen nicht schmelzen oder weich werden, wodurch die noch beigemengte Kohle ganz unverbrennlich wird. Am weifsesten werden die Aschen, wie diefs schon de Saussure angiebt, wenn man die in dem Tiegel verkohlte Substanz nicht umrührt oder bewegt, weil hierdurch der Luftzutritt durch das Zusammenfallen des Aschen-Skeletts gehindert wird.

Die so dargestellte Asche wird zuletzt noch, wenn es nothwendig ist, in einer flachen Platinschale unter stetem Umrühren über der Spirituslampe in schwachem Glühen erhalten, alsdann noch warm zu dem feinsten Pulver zerrieben, gleichförmig gemischt und in ein gut verschliefsbares Glas gebracht.

Die qualitative Analyse giebt schon zu erkennen, zu welcher der obigen Gruppen eine Asche gehört; man hat vor Allem darauf zu sehen, ob dieselbe mittelst concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliefsbar ist, was bei fast allen Aschen, mit Ausnahme der an Kieselsäure sehr reichen der Halme der Gräser, der Fall ist.

Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach der Abscheidung der Kieselerde, mit essigsaurem Ammoniak, oder neutralisirt man sie mit Ammoniak und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so bleibt bei fast allen Aschen ein gelblichweifser, gallertartiger Niederschlag, welcher phosphorsaures Eisenoxyd ist. Filtrirt man diesen Niederschlag ab und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man bei manchen Aschen einen

neuen Niederschlag, bei anderen nicht. Ist der Niederschlag roth, besteht er also aus Eisenoxyd, oder entsteht auch bei längerem Stehen der vor dem Luftzutritt geschützten Flüssigkeit *kein* Niederschlag, so zeigt diefs, dafs neben dem phosphorsauren Eisenoxyd kein anderes phosphorsaures Salz in der Asche vorhanden ist. Entsteht aber ein weifser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde), so wissen wir, dafs die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin vorhandene Eisenoxyd zu binden vermag. Diefs sind, aufser den Versuchen auf Fluor und Mangan, und bei der Asche der Meerespflanzen auf Brom und Jod, die einzigen *qualitativen* Versuche, welche man anzustellen hat, vorausgesetzt, dafs man nicht Ursache hat, noch andere Verbindungen aufser den oben aufgeführten, in der Asche zu vermuthen.

Zur Bestimmung des Chlors (Jods und Broms), der Kohlensäure und, bei den Aschen der dritten Gruppe, zur Bestimmung der Alkalien, werden besondere Quantitäten Asche abgewogen, alle übrigen Bestandtheile bestimmt man aus einer und derselben Menge Asche, so dafs man nur einmal die Kieselerde-Abscheidung vorzunehmen hat.

A. *Analyse der Aschen mit vorwaltenden kohlensauren und phosphorsauren Salzen.*

1. *Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes.* Man übergiefst etwa 4 Grm. der (durch Salzsäure aufschliefsbaren) Asche in einem schief gehaltenen Kolben mit concentrirter Salzsäure, so dafs die entweichende Kohlensäure keine Tröpfchen der Flüssigkeit mit sich fortreifsen kann und erhitzt gelinde, bis man aufser den leicht zu erkennenden, kohligen und sandigen Theilen keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt. Man verdampft nun die sorgfältig in eine Porzellanschale gebrachte Lösung im Wasserbade zur Trockne und erhitzt die trockene Masse noch etwas stärker, wie diefs bei Abscheidung

der Kieselerde gewöhnlich geschieht. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit starker Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit der gehörigen Menge Wassers zum anfangenden Kochen und filtrirt die saure Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt Kieselerde, gemengt mit Kohle und Sand (wenn nämlich die Asche nicht vollkommen weifs und rein war). Man trocknet es nach dem Auswaschen sorgfältig und bringt die darin enthaltenen Substanzen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen.. Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt diefs sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur so viel hängen, dafs dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint. Das Pulver erhält man nun ½ Stunde lang mit reiner (kieselerdefreier), verdünnter Kalilauge im Sieden, wo sich nach und nach alle Kieselerde auflöst, ohne dafs der Sand oder die Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filtrium, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filtrum bei 100°, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht.

Das mit Salzsäure übersättigte und eingedampfte Filtrat, giebt, auf die gewöhnliche Weise behandelt, die Quantität der Kieselerde.

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sand abfiltrirte, salzsaure Lösung theilt man, nach vorhergegangener inniger Mischung, dem Volum oder Gewicht nach in drei, oder zweckmäfsiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung mifslingt, den letzteren Theil zur Wiederholung derselben benützen kann. Am einfachsten geschieht die Theilung, indem man mittelst einer genau calibrirten Röhre das Gesammt-Volum der Flüssigkeit ausmittelt, welches alsdann genau dem genommenen Gewicht der Asche entspricht.

Durch Abmessen mit der nämlichen Röhre theilt man nun

leicht die Flüssigkeit in 3 — 4 gleiche oder nahezu gleiche Portionen, welche wir mit a, b und c bezeichnen wollen.

In a bestimmt man das Eisenoxyd (das Manganoxyd) und die alkalischen Erden.

In b die Alkalien.

In c die Schwefel- und Phosphorsäure.

a. *Bestimmung des Eisenoxyds und der alkalischen Erden.* Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, fügt nun essigsaures Ammoniak und so viel freie Essigsäure hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich und stark sauer reagirt. Man sieht leicht an der Form und dem Aussehen des Niederschlags, ob er noch phosphorsauren Kalk enthält. Ist diefs der Fall, so fehlt es an Essigsäure. Der bleibende, gelblichweifse Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd, $2 Fe_2 O_3 + 3 PO_5$. Er wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen, und als solches in Rechnung gebracht *).

*) Wir haben den beim Vermischen einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit einem Eisenoxydsalz bei Vorwalten des ersteren und Gegenwart von freier Essigsäure entstehenden, weifsen, oder etwas in's Grünlichgelbe ziehenden Niederschlag einer sorgfältigen Analyse unterworfen. Die Formel der Verbindung, nach dem Trocknen über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme, ist darnach $2 Fe_2 O_3$, $3 PO_5 + 13$ aq. Von diesen 13 At. Wasser gehen 6 At. bei 100°, 4 weitere At. bei 300 — 400°, und die letzten 3 At. erst bei starkem Glühen weg. Die rationelle Formel wäre also: $3 PO_5$, $2 Fe_2 O_3$, $3 HO + 4 HO + 6$ aq. Dieser Formel fügen wir als Beleg die bei der Analyse erhaltenen Zahlen bei.

1. 1,8087 über Schwefelsäure getrocknetes, phosphorsaures Eisenoxyd verloren bei 100°

0,199 Wasser = 11,00 pC.

2. 1,8087 desselben, verloren bei 300 — 400°

im Ganzen 0,330

davon abgezogen 0,199

bleibt 0,131 Wasser,

Das Filtrat wird mit neutralem, oxalsaurem Ammoniak versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man erhält so den Kalk, den man auf gewöhnliche Weise als kohlensauren Kalk bestimmt. Hat man bei der qualitativen Analyse gefunden, dafs die mit essigsaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von Eisenoxyd liefert, oder enthält die Asche viel Manganoxyd, in welchen Fällen nur äufserst selten noch phosphorsaure Erden vorhanden sind, so werden diese beiden Metalloxyde noch vor dem Ausfällen des Kalks, nach Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak, mit Schwefelammonium niedergeschlagen, und nach einer der bekannten Methoden getrennt *).

---

welches nicht bei 100°, sondern erst bei 300 — 400° weggeht = 7,24 pC.

3. 1,4787 bei 300 — 400° getrockneter = 1,8087 über Schwefelsäure ohne Wärme getrockneter. Substanz verloren einmal 7,13 pC. (bezogen auf das getrocknete Salz), das zweitemal 6,62 pC.

Mittel 6,87 pC.

das ist in 100 für das nicht bei höherer Temperatur getrocknete Salz 5,61 pC.

4. 0,409 Substanz bei 300° getrocknet = 0,5015 über Schwefelsäure getrocknet, gaben durch Lösen in Salzsäure, Versetzen der Lösung mit Weinsäure, dann mit Ammoniak, zuletzt mit Schwefelammonium und Behandeln des Schwefeleisens nach gewöhnlicher Weise 0,158 Fe_2O_3 = 31,5 pC.

				berechnet		gefunden
2 Fe_2O_3	=	1957	=	32,09	—	31,50
3 PO_5	=	2678	=	43,92	—	—
3 HO	=	337	=	5,54	—	5,61
4 aq.	=	450	=	7,38	—	7,25
6 aq.	=	675	=	11,07	—	11,00
		6097	—	100,00.		

*) Enthält eine Asche neben dem phosphorsauren Eisenoxyd auch noch phosphorsaures Manganoxyd, so mufs letzteres auf folgende Weise bestimmt werden. Man versetzt die beinahe neutralisirte salzsaure Lösung der Asche mit essigsaurem Ammoniak und so viel Ei-

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte, essigsaure oder (bei Abwesenheit von phosphorsauren Erden) ammoniakalische Flüssigkeit wird etwas eingeengt, nöthigenfalls mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit phosphorsaurem Natron versetzt und der entstehende Niederschlag als phosphorsaure Bittererde bestimmt.

b. *Bestimmung der Alkalien.* Man versetzt die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, erwärmt und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd, die Bittererde und den an Phosphorsäure gebunden gewesenen Kalk. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das Filtrat Silbersolution nicht mehr trübt, fällt letzteres mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak unter gelindem Erwärmen, und läfst stehen, bis der Niederschlag schwer und körnig geworden ist. Man filtrirt, wäscht aus, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einer Platinschale zum Glühen, bis alle Ammoniaksalze verjagt sind. Er enthält Kali oder Natron, meistens beide zugleich, als Chlormetalle. Er wird, nach dem Wiegen, in wenig Wasser gelöst, wobei sich gewöhnlich eine Spur Bittererde abscheidet, die noch bestimmt und von dem Gewicht der Chlormetalle abgezogen werden mufs. In dem Filtrat bestimmt man den Kaligehalt mittelst Platinchlorid auf gewöhnliche Weise. Die Quantität des Natrons ergiebt sich aus der Differenz der Ge-

---

senchlorid, dafs die Flüssigkeit roth erscheint und erhitzt zum Sieden, bis die über dem Niederschlag (der alle Phosphorsäure enthält und zu ihrer Bestimmung verwendet werden kann) stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Das Filtrat wird, nach der Uebersättigung mit Ammoniak, mit Schwefelammonium gefällt, das gefällte Schwefelmetall, wenn es nicht rein fleischroth ist, nochmals in Säure gelöst, das Eisen als Oxyd mittelst kohlensaurem Baryt entfernt, und das gelöst gebliebene Mangan wie gewöhnlich bestimmt.

wichte der Chloralkalimetalle zusammen und des aus dem Kaliumplatinchlorid gefundenen Chlorkaliums.

c. *Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure.* Aus der Portion c. der salzsauren Lösung fällt man zuerst mittelst Chlorbarium die Schwefelsäure; das Filtrat wird nöthigenfalls eingeengt, mit Ammoniak nahezu neutralisirt, mit essigsaurem Ammoniak und so viel einer Eisenchloridlösung versetzt, bis die Flüssigkeit (von essigsaurem Eisenoxyd) anfängt roth zu werden. Es ist hierbei nicht zu übersehen, dafs so viel essigsaures Ammoniak zugegen seyn mufs, als nöthig ist, um alle Säure des Eisenchlorids an Ammoniak zu binden. Die Flüssigkeit wird nun so lange im Sieden erhalten, bis sie farblos ist, d. h. bis alles Eisen ausgefällt ist. Der Niederschlag enthält, nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser, alle Phosphorsäure, an Eisenoxyd gebunden, neben einer gewissen Menge von basisch essigsaurem Eisenoxyd. Er wird getrocknet, geglüht, nach dem Glühen einige Tropfen Salpetersäure darüber abgeraucht, wieder geglüht und gewogen. Man digerirt ihn nun in dem Platintiegel mit Salzsäure, bis zur vollständigen Lösung, die sehr leicht vor sich geht, wenn die Säure concentrirt genommen wird. Die Auflösung verdünnt man mit warmem Wasser, setzt noch Weinsäure hinzu und übersättigt mit Ammoniak, bis der entstehende, gelblich weifse Niederschlag wieder verschwindet. Aus der meistens schmutzig grün gefärbten, aber klaren Flüssigkeit fällt man das Eisen mittelst Schwefelammonium. Der Niederschlag wird mit der überstehenden Flüssigkeit so lange gelinde digerirt, bis dieselbe nicht mehr grünlich, sondern rein gelb, wie das angewandte Schwefelammonium gefärbt ist. Er wird rasch abfiltrirt, bei abgehaltenem Luftzutritt mit heifsem, etwas schwefelammoniumhaltigen Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der durchlaufenden Flüssigkeit auf dem Platinmesser verdampft und geglüht, keine saure Reaction mehr zeigt. Das Schwefeleisen wird auf dem Filtrum mit heifser, verdünnter

Salzsäure aufgelöst, die Auflösung aufgekocht, mit einigen Tropfen Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt und mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag ist reines Eisenoxyd, sein Gewicht giebt, von dem des basisch phosphorsauren Eisenoxyds abgezogen, die Quantität der Phosphorsäure *). Es ist hierbei zu beachten, dafs das zu dieser Fällung verwendete Eisenchlorid frei von Schwefelsäure seyn mufs.

d. *Bestimmung des Chlors.* Man wiegt eine zweite Portion Asche ab (etwa 1 Grm.), zieht sie heifs mit Wasser aus, das man mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert hat und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Enthält die Asche bestimmbare Mengen von Jod oder Brom, so sind diese ebenfalls in dem Silberniederschlag enthalten, zu ihrer quantitativen Ausmittelung mufs man aber gröfsere Mengen von Asche anwenden.

e. *Bestimmung der Kohlensäure.* Sie geschieht am zweckmäfsigsten mittelst eines der hierzu vorgeschlagenen Apparate, durch den Gewichtsverlust bei Behandlung einer besonderen Portion der Asche mit einer Säure.

B. *Analyse der Aschen mit vorwaltender Kieselerde.*

Diese Aschen lassen sich meistens nicht vollständig mittelst Säuren aufschliefsen; die Bestimmung ihres Alkaligehaltes mufs defshalb mit einer besonderen Portion vorgenommen werden. Der Chlor- und Kohlensäuregehalt wird wie bei den durch Säuren aufschliefsbaren Aschen ausgemittelt. Es ist wahrscheinlich, dafs man bei diesen Aschen den Chlorgehalt immer etwas nie-

---

*) Nach einer Bestimmung, welche auf unsere Veranlassung Hr. Böttinger auf diese Weise mit phosphorsaurem Natron ausgeführt hat, gaben 0,934 krystallisirtes Salz 0,558 basisch phosphorsaures und 0,388 reines Eisenoxyd, also 0,170 Phosphorsäure = 18,2 pC. — Wenn man von der Angabe Malaguti's ausgeht, wonach das krystallisirte, phosphorsaure Natron 64,48 pC. = 27 At. Wasser enthält, so beträgt der berechnete Phosphorsäuregehalt 18,8 pC.

driger findet, als er eigentlich seyn sollte, da Chlorkalium und Chlornatrium, bei Gegenwart von Kieselerde und Kohle, in der Glühhitze eine theilweise Zersetzung erleiden.

a. *Bestimmung der Kieselerde u. s. w.* Man dampft (etwa 4 Grm. der Asche) mit reiner Kali- oder Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne ein. Es werden hierdurch wohl die kieselsauren Verbindungen der Asche aufgeschlossen, nicht aber beigemengter Sand. Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dafs die Masse schmilzt, damit die beigemengte Kohle nicht auf Kosten des Hydratwassers des Alkalis oxydirt wird. Man übergiefst die Masse mit verdünnter Salzsäure, dampft ein und verfährt zur Bestimmung der Kieselerde, der Kohle u. s. w., wie oben angegeben ist. Die abfiltrirte salzsaure Lösung theilt man in zwei Theile und bestimmt in dem einen die Schwefel- und Phosphorsäure, in dem anderen das Eisenoxyd und die alkalischen Erden nach der oben angegebenen Methode.

b. *Bestimmung der Alkalien.* Eine zweite Portion der Asche (etwa 3 Grm.) wird im Platin- oder Silbertiegel mit dem vierfachen Gewicht Barythydrat geglüht; die saure Flüssigkeit, nach der Abscheidung der Kieselerde u. s. w. mit Barytwasser und kohlensaurem Ammoniak successiv gefällt, liefert die Alkalien als Chlormetalle.

C. *Ausmittelung der Quantität der Asche.*

Es ist in den meisten Fällen von Wichtigkeit und sogar unerläfslich, die Menge der unorganischen Bestandtheile einer Pflanze oder eines Pflanzentheils im Ganzen zu kennen, z. B. wenn man aus der Quantität der dem Culturlande durch die Ernte jährlich entzogenen, feuerbeständigen Bodenbestandtheile einen Maafsstab für den Ersatz durch Dünger haben will. Aus dem nämlichen Grunde ist es wünschenswerth, wenn sich der Chemiker, der sich mit Aschenanalysen befassen will, Kenntnifs

verschafft, von dem Gewicht des auf einer gegebenen Fläche gewachsenen und von derselben geernteten Vegetabils. Rationelle Landwirthe und Forstmänner sind immer im Besitz dieser Zahlen, die auch meistens für den Zweck, der damit zu erreichen ist und erreicht werden soll genau genug sind.

Man trocknet die Pflanzensubstanz, in welcher man die Aschenmenge bestimmen will, im Wasserbade (bei 100°) oder, wenn sie flüchtige Theile enthält, besser über Schwefelsäure, ohne Anwendung von Wärme, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Die zur Einäscherung zu verwendende Quantität richtet sich nach der Menge der darin enthaltenen, feuerbeständigen Substanzen. Bei den aschenreichen Kräutern und Samen erhält man mit 2 — 3 Grm. schon genaue Resultate, bei Hölzern, die oft nur 0,2 pC. Asche geben, mufs man das zehn- und mehrfache Gewicht nehmen. Die Einäscherung geschieht am zweckmäfsigsten in einem dünnwandigen Platintiegel, anfangs bei gelinder Hitze und mit aufgelegtem Deckel, später mit verstärktem Feuer und unbedeckt, bis alle Kohle verbrannt ist. Samenaschen, welche nicht mit Säuren aufbrausen, kann man mit Salpetersäure befeuchten und nochmals glühen, wo sie leicht und schnell weifs werden.

In dem Folgenden theilen wir eine Anzahl von Aschenanalysen mit, die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt sind. Es sind diefs vorerst zehn Tabackssorten, welche, wie Eingangs dieser Abhandlung schon erwähnt ist, Hrn. Prof. Liebig von dem Director der k. k. Tabacksfabrik in Wien, dem Hrn. Hofrath Baumgartner, zu diesem Behufe übersandt wurden. Sämmtliche Tabakssorten sind in Ungarn gebaut, auf einem Boden, *der niemals Dünger erhält*, und auf dem seit langer Zeit die nämliche Pflanze cultivirt wird.

Die mit I, II und III bezeichneten Sorten stammen aus der Debreczyner Gegend, IV aus dem Banat und V bis X aus dem Fünfkirchner District. Mit Ausnahme der vier letzten Sorten

(VII bis X) kamen uns alle in vollkommen gesunden, theilweise noch eine grüne Farbe zeigenden Blättern zu, die aber in ihrer Gröfse, in der mehr oder weniger üppigen Ausbildung nicht zu verkennende Verschiedenheiten darboten. V sind Fünfkirchner Blätter vom Jahr 1840, VI vom Jahr 1841, VII waren in der Zimmerwärme getrocknete, ein gröbliches Pulver bildende Blätter, VIII bestand aus dem Mehl von Blättern vom Jahr 1841, IX aus dem Mehl von Stengeln und X war das Mehl von Fünfkirchner Blättern vom Jahr 1839.

Wir untersuchten ferner die Asche der Samen des rothen und weifsen Weizens (*Triticum vulgare*), der Samen und des Stroh's des Roggens (*Secale cereale*), der Erbsen (*Pisum sativum*), des Holzes vom Apfelbaum (*Pyrus Malus*), des auf diesem Baume gewachsenen Mistels (*Viscum album*) und Flechten (*Parmelia prunastri*, — *fraxinea*, — *parietina*, — *furfuracea*); sämmtliche Vegetabilen waren in der Umgegend von Giefsen gewachsen.

Tabellarisch zusammengestellt sind die Ergebnisse dieser Analyse folgende:

Analytische Daten der Analysen der Aschen von 10 Ungarischen Tabackssorten.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Gew. der Asche zur SiO_2 u. s. w.	4,4102	5,0145	4,8785	3,9905	2,376	6,667	3,950	2,184	4,117	5,410
Volumen od. Gewich. der Lösung	2242	1575	2051	2237	1794	138,89	113,42	118,06	124,20	94,96
Vol. oder Gew. zu A. (alkalische Erden.)	476=0,9363	356=1,1334	433=1,0299	0,9713 0,7373(CaO)	415=0,5496 0,6905	68,12= 3,269 A.	46,80= 1,629 A.	64,92= 1,201 A.	0,885 A.	44,59
Vol. oder Gew. zu B. (Chlormetalle.)	475=0,9343	362=1,1525	443=1,0537	1,0912	SiO_3, Fe_2O_3 460=0,6806	43,34= 2,081 A.	44,91= 1,564	31,42= 0,581 A.	49,65= 1,645 A.	32,525
Vol. oder Gew. zu C. (PO_5 und SO_3.)	458=0,9009	350=1,1143	419=0,9966	480=0,7343	0,6884	27,43= 1,317 A.	21,71= 0,756	21,72= 0,402	0,495 A.	16,430
Kieselerde	0,6245	0,6885	0,261	0,1885	0,1555	0,239	0,142	0,088	1,38 A. g. 0,079	0,381
Kohle und Sand	0,455	0,677	0,231	0,258	0,326	0,536	0,459	0,423	1,38 A. 0,1905	1,285
Phosphors. Eisenoxyd	0,066	0,0510	0,0535	0,0533	0,0295	0,099	0,055	0,052	0,046	0,094
Kohlensaurer Kalk	0,405	0,4082	0,5025	0,334	0,3235	2,026	0,979	0,709	0,468	1,297
Phosphors. Bittererde	0,148	0,1975	0,1665	0,3315	0,147	0,687	0,422	0,328	0,249	0,518
Chlormetalle	0,3833	0,466	0,499	0,383	0,1185	0,507	0,247	0,079	0,297	0,257
Kaliumplatinchlorid	1,1277	1,3645	1,0537	0,931	0,3375	1,467	0,656	0,221	0,736	0,733
Schwefelsaurer Baryt	0,0795	0,079	0,0885	0,1005	0,062	0,088	0,056	0,027	0,055	0,048
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	0,048	0,015	—	—	—
Gew. d. Asche z. CO_2	1,5255	1,8670	2,277	1,8362	0,871	0,879	0,661	0,761	0,615	1,075
Kohlensäure	0,1595	0,170	0,3365	0,292	0,1315	0,193	0,150	0,130	0,107	0,188
Gew. d. Asche z. Chlor	1,8515	1,9575	2,2165	1,7812	0,8005	0,879	0,661	1,042	0,735	0,782
Chlorsilber	0,0355	0,213	0,582	0,502	0,137	0,053	0,085	0,095	0,108	0,055

Analytische Daten zu den Analysen der Asche der Samen, des Aepfelbaumholzes, des Mistels und der Flechten.

	Rother Weizen	Weifser Weizen	Roggen	Erbsen	Holz von Pyrus Malus	Holz u. Blätter von Viscum album	Flechten
Gew. d. Asche zur SiO_2 u. s. w.	4,594	2,981	2,3384	3,4360	3,745	3,4155	0,2785
Vol. der Lösung	472	393	281,0	506	116,36	1650	59,144
Vol. u. Gew. zu der alkal. Erden	207,5=2,019	78=0,5916	1,271	148=1,005	54,52=1,755	323=0,6686	27,031=0,127
Vol. u. Gew. z. d. Chlormetallen	122,5=1,192	135=1,024	77,5=0,644	205=1,392	43,74=1,407	403=0,8342	24,095=0,113
Vol. und Gew. zu PO_5 u. SO_3	112,0=1,089	z. PO_5=0,806 z. Fe_2O_3 0,5916	89,5=0,744	124=0,842	18,1=0,583	318=0,6582	8,018=0,037
Kieselerde	0,007	0,010	0,004	0,0058	0,035	0,0555	—
Kohle und Sand	aus d. Verlust bestimmt	2,148 gaben 0,194	0,0835	—	0,076	0,0185	0,1385
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,0615	0,613 0,004	0,024	0,499 0,030 *)	0,030	0,0120	0,0185
Kohlensaur. Kalk	0,068	0,029	0,0642	0,105	1,409	0,2315	0,0235
Phosphorsaure Bittererde	0,502	0,195	0,342	0,173	0,254	0,175	0,0185
Chlormetalle	0,728	0,495	0,377	1,019	0,317	0,4862	0,0180
Kaliumplatinchlor.	1,284	1,5985	1,062	0,197 Asche gab 0,400	0,995	1,5245	—

Schwefels. Baryt	—	—	0,031	0,120	1,197 Asche gab 0,024	0,027	—
Phosphorsäure	0,511	—	0,3425	—	0,023	0,116	—
Gew. der Asche zur CO_2	—	—	—	—	1,7715	0,8325	0,140
Kohlensäure	—	—	—	—	0,429	0,109	0,0065
Gew. d. Asche z. Chlor	—	—	—	—	1,032	1,0325	—
Chlorsilber	—	—	Spuren	—	0,002	0,0262	Spuren

Quantitätsbestimmungen der Tabacksasche etc.

	I.		II.		III.		IV.		V.	
	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel
Substanz	1,756 —	1,053	2,894 —	1,770	1,740 —	2,684	2,672 —	2,294	1,034 —	1,008
Asche	0,333 —	0,242	0,644 —	0,430	0,427 —	0,577	0,529 —	0,516	0,238 —	0,201
in 100 Thl.	18,9 —	22,9	22,2 —	24,3	24,5 —	21,53	19,8 —	22,5	23,0 —	19,8

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	Viscum album. a. Blätter	Viscum album. b. Stengel	Pyrus Malus.	Flechten vom Aepfelbaum
Substanz	0,740	0,6055	0,769	0,381	1,166	2,167	1,851	1,308	3,979
Asche	0,156	0,141	0,179	0,087	0,319	0,237	0,068	0,017	0,144
in 100 Thl.	21,08	23,28	23,28	22,83	27,36	10,93	3,67	1,29	3,62

---

*) 1,173 Asche.

Direktes Ergebnifs der Analysen der Tabaks-Aschen in 100 Theilen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kali	23,33	22,90	22,63	14,48	5,77	13,62	6,28	6,01	7,35	6,55
Natron	1,81	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—
Kalk	22,19	18,51	25,29	22,16	30,08	30,99	31,98	31,74	27,09	27,44
Magnesia	5,79	5,79	5,93	12,51	9,80	7,71	9,46	10,01	10,31	7,46
Chlornatrium	0,73	4,44	7,59	9,07	2,27	2,46	2,99	2,06	4,38	1,51
Chlorkalium	—	—	3,98	3,12	6,00	—	2,88	2,10	2,05	1,74
Phosphorsaur. Eisenoxyd	7,04	4,50	5,19	5,41	4,27	3,02	3,37	4,32	5,19	3,69
„ Kalk	—	—	—	—	—	4,16	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	5,16	4,50	5,22	8,04	5,60	3,92	4,34	3,94	6,46	3,00
Kieselerde	14,16	13,73	5,35	4,75	6,54	3,58	3,59	4,03	5,72	7,04
Kohlensäure	10,45	9,11	14,78	15,90	15,09	21,95	22,69	17,08	17,39	17,49
Kohle und Sand	10,31	13,50	4,73	6,46	13,72	8,04	11,62	19,36	13,80	23,75
	100,97	97,28	100,69	101,90	99,14	99,64	99,20	100,65	99,74	99,70

Zusammensetzung der Tabacks-Aschen nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand.

In 100 Theilen.

	Debreczyn.			Banat.	Fünfkirchen.					
					1840.	1841.	in der Zimmer-wärme getrockn.	Mehl von Blättern. 1841.	Mehl von Stengeln.	Mehl von Blättern. 1839.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kali	29,08	30,67	27,88	18,20	8,20	19,55	9,68	9,36	10,37	11,21
Natron	2,26	—	—	—	—	0,27	—	—	—	—
Kalk	27,67	24,79	31,16	27,86	42,77	44,49	49,28	49,44	39,53	47,03
Magnesia	7,22	8,57	7,31	15,73	13,93	11,07	14,58	15,59	15,04	12,77
Chlornatrium	0,91	5,95	9,34	11,41	3,22	3,54	4,61	3,20	6,39	2,58
Chlorkalium	—	—	4,90	3,92	8,53	—	4,44	3,27	2,99	2,97
Phosphors. Eisenoxyd	8,78	6,03	6,39	6,80	6,07	4,34	5,19	6,72	7,56	6,30
— Kalk	—	—	—	—	—	5,97	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	6,43	5,60	6,43	10,11	7,96	5,63	6,68	6,14	9,42	5,11
Kieselerde	17,65	18,39	6,59	5,97	9,32	5,14	5,54	6,28	8,34	12,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoffgehalt der Basen	16,06	15,47	16,31	16,99	18,78	20,15	21,09	21,50	18,75	20,05

Zusammensetzung der Tabacks-Aschen nach Abzug von Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsaurem Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk, Kieselerde, Kohlensäure, Kohle und Sand.

In 100 Theilen.

	Debreczyn.			Banat.	Fünfkirchen.					
					1830.	1841.	in der Zimmerwärme getrockn.	Mehl von Blättern. 1841.	Mehl von Stengeln.	Mehl von Blättern. 1839.
	I.	II.	III.	VI.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kali	43,91	47,91	42,03	29,45	12,63	25,94	13,15	12,58	15,95	15,78
Natron	3,40	—	—	—	—	0,36	—	—	—	—
Kalk	41,79	38,72	46,97	45,09	65,90	59,01	67,03	66,46	60,90	66,24
Magnesia	10,90	13,37	11,00	25,46	21,47	14,69	19,82	20,96	23,15	17,98
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoffgehalt	24,27	24,17	24,57	27,51	28,97	26,74	27,73	28,91	28,77	28,19

Directes Ergebnifs der Analysen in 100 Theilen der Asche

	des rothen Weizens. (Körner.)	des weifsen Weizens. (Körner.)	des Roggens. (Körner.)	des Roggens. (Stroh.)	der Erbsen.	des Holzes von Pyrus Malus *).	der Blätter und Aeste von Viscum album.	der auf dem Aepfelbaum gewachsenen Flechten **).
Kali	20,80	30,17	31,89	17,03	39,25	13,67	35,32	10,07 (Kali und Natron)
Natron	15,01		4,33		3,96	0,32	—	
Kalk	1,83	2,76	2,84	8,98	5,87	45,19	19,40	10,33
Magnesia	9,12	12,08	9,86	2,39	6,41	5,30	9,59	5,33
Eisenoxyd	1,29	0,28	0,80	4,35	1,04	—	—	—
PhosphorsauresEisenoxyd	—	—	—	—	—	1,71	1,83	14,56
Phosphorsäure (nicht an Eisen gebunden)	46,91	43,89	46,03	3,80	34,23	2,95	16,56	—
Chlornatrium	—	—	Spuren	0,56	3,69	0,32	1,02	—
Chlorkalium	—	—	—	0,25	—			
Schwefelsäure	—	—	1,42	0,81	4,89	0,66	1,41	—
Kieselerde	0,15	—	0,17	63,89	—	0,93	1,62	—
Kohlensäure	—	—	—	—	—	24,18	13,09	4,64
Kohle und Sand (nebst Verlust bei 1, 3 u. 4)	4,89	9,03	2,66	0,94	1,38	2,03	0,54	49,73
	100,00	98,21	100,00	100,00	100,72	97,26	100,38	94,66***).

*) Von dem Aste, an dem die zur Analyse verwendete Mistelpflanze angewachsen war.

**) *Parmelia prunastri, Parmelia fraxinea, Parmelia parietina, Parmelia furfuracea.*

***) Die fehlenden Bestandtheile konnten wegen der geringen Menge der zu Gebote stehenden Asche nicht bestimmt werden.

Zusammensetzung in 100 Theilen, nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes.

	Rother Weizen. (Körner.)	Weifser Weizen. (Körner.)	Roggen. (Körner)	Roggen. (Stroh.)	Erbsen.	Aepfelbaum.	Mistel.
Kali	21,87	33,84	32,76	17,19	39,51	19,24	40,71
Natron	15,75	—	4,45	—	3,98	0,45	—
Kalk	1,93	3,09	2,92	9,06	5,91	63,60	22,37
Magnesia	9,60	13,54	10,13	2,41	6,43	7,46	11,06
Eisenoxyd	1,36	0,31	0,82	1,36	1,05	—	—
Phosphorsaures Eisenoxyd	—	—	—	—	—	2,41	2,11
Phosphorsäure	49,32	49,21	47,29	3,82	34,50	4,15	19,09
Chlornatrium	—	—	—	0,57	3,71	0,45	1,17
Chlorkalium	—	—	—	0,26	—	—	—
Schwefelsäure	0,17	—	1,46	0,83	4,91	0,93	1,62
Kieselerde	—	—	0,17	64,50	—	1,31	1,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoffgehalt der an Phosphorsäure gebundenen Basen in der Asche des Weizens, Roggens und der Erbsen*).	12,35	11,92	11,97		11,18		

*) Nach Abzug des Sauerstoffs des an Schwefelsäure gebundenen Kalks.

Bei näherer Betrachtung obiger Zusammenstellung der Analysen der Tabacks-Aschen ersieht man sogleich, dafs eine und die nemliche Pflanze, auf demselben Boden gewachsen, auch eine Asche liefert, deren Zusammensetzung, wo nicht ganz gleich, doch nicht sehr von einander abweicht. Diefs giebt sich deutlich in der Asche der Debreczynerblätter (I. II. und III.) zu erkennen. Das relative Verhältnifs der an Pflanzensäuren gebunden gewesenen alkalischen Basen ist, so wie ihr Sauerstoffgehalt, nahezu gleich. Die Asche der Tabackblätter ans dem Banat (IV) enthält, bei einem fast gleichen Gehalt an Kalk, nur zwei Drittel oder weniger an Kali, als die Asche der Debreczyner Blätter; die Menge der, eine gröfsere Sättigungscapacität besitzenden Bittererde ist dagegen um das Doppelte gestiegen. In der Asche der Fünfkirchner Blätter ergiebt sich eine noch bedeutendere Differenz zu erkennen; ihr Kaligehalt beträgt in vier Fällen nur $^1/_3$ von dem der Debreczyner Blätter, an der Stelle des Kali's sehen wir aber den Kalk bis auf nahezu 50 pCt. steigen, während er, bei gleichem Verhältnifs an Bittererde, in der Asche der Blätter des Banats und von Debreczyn durchschnittlich nur 27 pCt. beträgt.

Aus der Zusammensetzung der Aschen der ungarischen Tabacke lassen sich unzweifelhaft mannigfache praktische Anwendungen, in Beziehung auf die Wahl des Bodens und die Cultur der vorzüglicheren Sorten überhaupt begründen; da uns aber die Species der Pflanze, der Preis dieser Tabacke, den man in den meisten Fällen als den sichersten Maafsstab für den Werth derselben ansehen kann, so wie der Boden und die Culturmethode unbekannt sind, so dürfte es vielleicht der k. k. östreichischen Finanzbehörde gefallen, diese Data später zur Kenntnifs des Publicums zu bringen.

Es springt in die Augen, dafs die erwähnten Verschiedenheiten nur in der Beschaffenheit des Bodens, in seinem wechselnden Gehalt an einer oder der andern dieser alkalischen Basen begründet

ist; wir ersehen aber auch daraus deutlich, dafs das von Hrn. Professor Liebig aufgestellte Gesetz der gegenseitigen Vertretung der alkalischen Basen, für die Tabackspflanze auf das schönste bestätigt ist. Der Sauerstoffgehalt dieser Basen, in einem gleichen Gewichte der Asche, nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, stellt sich zwar in den 10 Tabacksorten nicht so annähernd heraus, als man es von einer genauen Analyse zu erwarten berechtigt wäre, in der Voraussetzung, dafs obiges Gesetz unbedingt richtig ist. Diese Ungleichheit in dem Sauerstoffgehalt der Basen, findet indessen bei saftreichen Kräutern leicht ihre Erklärung, theils in dem schon oben angeführten Verhalten der unorganischen Pflanzenbestandtheile beim Einäschern, theils auch in dem nie fehlenden Gehalt der Tabackspflanzen an salpetersauren Salzen, welcher, je nach seiner Gröfse, einen verschiedenen Einflufs auf die Quantität derjenigen Basen ausüben mufs, welche man in der Asche mit Kohlensäure verbunden vorfindet.

Genau genommen müfste man, da die Bestandtheile der Asche, welche man als unwesentliche bezeichnen kann, ebenfalls Schwankungen in den Quantitätsverhältnissen unterliegen, den Sauerstoffgehalt der Basen auf ein bestimmtes Gewicht der Pflanzen in gleichem Trockenheits-Zustande beziehen. Wir haben, hiervon ausgehend, eine Anzahl von Versuchen angestellt, um den Sauerstoffgehalt (das Aequivalent der pflanzensauren Basen zusammengenommen) in den Tabacksblättern auf directem, von der Analyse unabhängigem Wege auszumitteln.

Diefs geschah in folgender Weise:

Die ganzen Blätter der Tabacksorten (I — VI.) wurden unter ganz gleichen Umständen vollständig getrocknet und je zwei Unzen davon in einer Platinschale ohne Verlust eingeäschert. Die erhaltenen Aschen wurden mit Wasser angerührt und mit 200° (Volumtheilen) einer verdünnten Schwefelsäure von bestimmter Concentration 12 Stunden hindurch in gelinder Wärme digerirt, filtrirt, und der Rückstand mit heifsem Wasser ausge-

waschen. Die erhaltenen Flüssigkeiten waren sämmtlich stark sauer, zum Beweis dafs die Schwefelsäure mehr als hinreichend war um alle Basen zu sättigen. Die Filtrate wurden heifs mit Lacmustinektur roth gefärbt und dann ganz verdünntes Ammoniak von bestimmter Concentration hinzugetröpfelt und die zur Herstellung der blauen Farbe erforderliche Menge dem Mafse nach bestimmt. 320° (Vol.) entsprachen 100° (Vol.) der Schwefelsäure*). Zog man nach diesem Verhältnifs eine dem zugesetzten Ammoniak entsprechende Menge von Schwefelsäure von den ursprünglich hinzugesetzten 200° (Vol.) ab, so wurde die zur Sättigung wirklich nothwendige und verwendete Menge derselben gefunden und aus ihrem bekannten Schwefelsäuregehalt mit Leichtigkeit der Sauerstoffgehalt der Basen der pflanzensauren Salze berechnet.

Der so bestimmte Sauerstoffgehalt ist:

I.		II.		III.		IV.		V.		VI.
2,10	—	3,05	—	2,35	—	2,60	—	3,10	—	3,80.

Versucht man den Sauerstoffgehalt aus den Quantitäten der erhaltenen Aschen und den Analysen letzterer zu berechnen, so erhält man folgende Zahlen:

I.		II.		III.		IV.		V.		VI.
2,68	—	2,62	—	3,03	—	2,86	—	2,82	—	2,95.

Man darf diesen Zahlen kein gröfseres Gewicht beilegen, als sie wirklich besitzen; es sind jedenfalls Annäherungen zur richtigen Zahl für jede Tabackssorte und für die Tabackspflanze im Allgemeinen; es läfst sich aber auch annehmen, dafs jede einzelne Tabackspflanze, je nach ihrer Entwickelung und Ausbildung, in dem Moment, wo sie geerntet wird, in einem bestimmten Gewicht eine in gewissen Gränzen schwankende Verschiedenheit des Sauerstoffgehalts der pflanzensauren Salze darbieten kann. Das Gesetz der Vertretung der alkalischen Basen

*) 22° (Vol.) dieser Schwefelsäure entwickelten, nach der von uns beschriebenen acidimetrischen Methode aus doppeltkohlensaurem Natron 1,840 Grm. Kohlensäure.

unter sich, erleidet dadurch, nach den vorliegenden Thatsachen, in keiner Weise eine Aenderung.

Die organische Säure, welche in der Tabackspflanze mit den unorganischen Basen verbunden ist, ist nach der vortrefflichen Untersuchung von Reimann und Posselt**) Aepfelsäure. Die von uns hierüber mit dem ungarischen Taback angestellten Versuche dienen dieser Angabe zur Bestätigung.

Versetzt man den dunkelbraunen wässrigen Tabacksauszug, nach dem Aufkochen zur Abscheidung eines coagulirbaren stickstoffhaltigen Bestandtheils, mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der neben der pflanzensauren Bleiverbindung noch Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd enthält. Dieser mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt, mit Ammoniak zur Hälfte neutralisirt und verdampft. Bei Behandlung des noch braunen, etwas krystallinischen Rückstandes mit starkem Alkohol blieb schwefelsaures Ammoniak zurück.

Das saure Filtrat wurde nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, nach der Abscheidung des Chlorsilbers der Silberüberschufs durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit, nach dem Verdampfen, Wiederauflösen in Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak mit Bleizucker niedergeschlagen.

Das so erhaltene Bleisalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,5102 gaben 0,3257 Bleioxyd und Blei, worin 0,237 Blei.

0,7612 gaben 0,3647 Kohlensäure und 0,077 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.

	gefund.		äpfelsaures Bleioxyd		fumarsaures Bleioxyd
Kohlenstoff	13,1	—	14,3	—	15,2
Wasserstoff	1,1	—	1,3	—	0,6
Sauerstoff	19,5	—	18,8	—	14,9
Bleioxyd	67,3	—	65,7	—	69,3.

**) Magaz. für Pharm. Bd. XXIV. S. 138.

Diese Zahlen stimmen zunächst mit der Zusammensetzung des äpfelsauren Bleioxyds überein. Der Verlust an Kohlenstoff und Ueberschufs an Bleioxyd erklärt sich aus der nicht völligen Reinheit des Salzes, die wir auch daran erkannten, dafs bei der Bleioxydbestimmung neben dem metallischen Blei noch eine geringe Menge eines weifsen Pulvers in Essigsäure ungelöst blieb.

Zur Ausmittelung des Verhältnisses an Kohlenstoff und Stickstoff in den Blättern der Tabackspflanze und um dem Landwirth einen Ausgangspunkt für die Berechnung zu geben, wie viel von diesen Elementen jährlich in den Blättern geerntet wird, haben wir, neben der Aschenbestimmung, eine Elementar-Analyse derselben angestellt. Die verwendeten Blätter (von der Sorte Nro. I. aus der Debreczyner Gegend) waren noch grün und wohl erhalten; sie wurden vorher ohne Anwendung von Wärme über Schwefelsäure getrocknet.

0,8296 gaben 1,171 Kohlensäure und 0,4253 Wasser.

1,1971 gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,729 Platinsalmiak.

1,036 gaben 0,184 Asche.

Diefs entspricht in 100 Th.	
Kohlenstoff	38,47
Wasserstoff	5,69
Stickstoff	3,84
Sauerstoff	34,06
Asche	17,94
	100,00.

Die Aschen der meisten Samen bestehen, wie schon oben erwähnt wurde, hauptsächlich aus phosphorsauren Salzen der Alkalien und der alkalischen Erden, gerade so wie die Asche des Blutes der Menschen und Thiere. Es hat sich durch diese Analysen das gewifs merkwürdige Resultat herausgestellt, dafs die Phosphorsäure (nach der Einäscherung) nicht in allen Samen mit einer gleichen Anzahl von Aequivalenten fixer Basen ver-

bunden ist. Nach den obigen, von Hrn. Professor Liebig in der V. Auflage der »Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie« S. 193 theilweise schon angeführten Analysen enthalten die Erbsen, bei einem gleichen Sauerstoffgehalt der Basen, nur zwei Drittel der in den Samen des Roggens und Weizens vorhandenen Phosphorsäure. Dieses Verhältnifs der Säure zu den Basen bleibt sich für die Samen der nämlichen Pflanze immer gleich, letztere möge nun in Deutschland, in Holland oder in Frankreich, also auf Boden mit sehr verschiedenem Gehalt an alkalischen Basen, gewachsen seyn.

Die Auflösung der Asche der Samen der Leguminosen (Erbsen, Bohnen, Linsen u. s. w.) der Cruciferen, (weifser und schwarzer Senf) der Coniferen (*Pinus picea* und *sylvestris*) geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen gelben Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Silberoxyd; der Niederschlag hat jedoch nicht bei allen diesen Aschen die nämliche gelbe Farbe, bei einigen ist er dunkler, bei anderen heller, wie wenn er mit weifsem, zweibasisch phosphorsaurem Silberoxyd gemengt wäre.

Die Auflösung der Asche der Samen der Cerealien (Weizen, Roggen, Hirse, auch die des Buchweizens, Hanfs und Leins) werden von salpetersaurem Silberoxyd rein weifs gefällt. Der Sauerstoff der Basen steht in diesen Aschen zum Sauerstoff der Phosphorsäure im Verhältnifs wie in den zweibasisch phosphorsauren Salzen.

Allgemein ausgedrückt, kann man sagen: die Leguminosen, die Cruciferen, die Coniferen häufen in ihren Samen dreibasisch phosphorsaure Salze an, die Cerealien, der Hanf und Lein nehmen die nemlichen Salze dagegen nur im zweibasisch phosphorsaurem Zustande auf. Eine gewisse Klasse von anderen Samen (wie die der Eiche, Buche, Kastanie, Rofskastanie u. s. w.) enthalten, neben den phosphorsauren auch noch pflanzensaure Salze, wefshalb sie eine mit Säuren aufbrausende Asche liefern.

Der Sauerstoffgehalt der Basen, welche man mit der Phosphorsäure verbunden sich denken kann, ist, wie sich aus der nachstehenden Zusammenstellung der bekannten Analysen von Samen-Aschen ergiebt, der Zahl 12 (in 100 Theilen der Asche) fast durchgängig sehr nahe *). Der Phosphorsäuregehalt der Asche der Erbsen beträgt durchschnittlich 34 pC., der Phosphorsäuregehalt der Cerealien dagegen 48 — 50 pC. — Das Gesetz der gegenseitigen Vertretung der unorganischen Basen ist darnach auch für die Samen erwiesen.

I. *Analysen von Samen-Aschen mit dreibasisch phosphorsauren (manche wohl auch gemengt mit zweibasisch phosphorsauren) Salzen.*

Erbsen.

	Will u. Fresenius (Giefsen.)		Bichon (Holland.)		Thon (Kurhessen.)		Boussingault. (Elsafs.)
Kali	39,51	—	34,19	—	35,20	—	36,31
Natron	3,98	—	12,86	—	10,32	—	2,56
Kalk	5,91	—	2,46	—	2,70	—	10,39
Magnesia	6,43	—	8,60	—	6,91	—	12,24
Eisenoxyd	1,05	—	0,96	—	1,94	—	„
Phosphorsäure	34,50	—	34,57	—	34,01	—	31,00
Schwefelsäure	4,91	—	3,56	—	4,28	—	4,84
Chlor	„	„	0,31	—	„	—	1,13
Chlornatrium	3,71	—		—	2,56	—	„
Kieselerde	„		0,25	—	0,29	—	1,54
Sauerstoffgehalt der Basen	11,18	—	12,23	—	11,44	—	13,51.

*) Bei der Berechnung des Sauerstoffgehaltes wurde der dem Schwefelsäuregehalt entsprechende Kalk und das dem Chlor entsprechende Natrium zuerst von diesen Basen abgezogen; bei den an Kieselerde reichen Samen-Aschen (Hafer, Gerste, Hirse) wurde diese zuerst abgezogen und in dem auf 100 berechneten Rest der Sauerstoffgehalt der Basen ausgemittelt.

	Saubohnen (Vicia faba).			*Bohnen (Phaseolus vulg.).*	
	Bichon (Holland)	Boussing. (Elsafs)	Büchner (Giefsen)	Thon*) (Kurh.)	Boussing. (Elsafs)
Kali	20,82	47,14	32,71	21,71	51,36
Natron	19,06	„	12,75	21,07	„
Kalk	7,26	5,33	4,72	5,38	6,07
Magnesia	8,87	8,98	6,13	7,35	12,03
Eisenoxyd	1,03	„	0,66	0,34	„
Phosphorsäure	37,94	35,67	39,11	35,33	28,53
Schwefelsäure	1,34	1,66	„	2,28	1,36
Chlor	1,48	0,71	„	3,32**)	0,10
Kieselerde	2,46	0,51	0,47	1,48	1,05
Sauerstoffgehalt der Basen	13,56	12,42	12,69	13,04	14,73.

	Pinus Picea. Poleck.	*Pinus sylvestris.* Poleck.	*Brassica Napus.* Müller***).
Kali	21,75	22,37	21,34
Natron	6,76	1,26	5,26
Kalk	1,54	1,86	14,63
Magnesia	16,79	15,09	11,96
Eisenoxyd	1,31	3,01	2,84
Phosphorsäure	39,65	45,95	41,68
Chlornatrium	0,57	„	„
Kieselerde	11,71	10,44	1,52
Schwefelsäure	„	„	0,77
Sauerstoffgehalt der Basen.	14,60	12,94	14,17

*) Kleine Feldbohnen.

**) Chlornatrium.

***) Nach einer in dem Laboratorium von Dr. Will ausgeführten Analyse.

II. *Analysen von Samen-Aschen mit zweibasisch phosphorsauren Salzen.*

Weizen.

	Will u. Fresenius (Giefsen) rother W.	Will u. Fresenius (Giefsen) weifser W.	Bichon (Holland)	Thon (Solz in K.)	Boussing. (Bechelbr.)
Kali	21,87	33,84	6,43	24,17	30,12
Natron	15,75		27,79	10,34	„
Kalk	1,93	3,09	3,91	3,01	3,00
Magnesia	9,60	13,54	12,98	13,57	16,26
Eisenoxyd	1,36	0,31	0,50	0,52	„
Phosphorsäure	49,32	49,21	46,14	45,53	48,30
Schwefelsäure	0,17		0,27	„	1,01
Kieselerde	„	„	0,42	1,91	1,31
Sauerstoffgehalt der Basen	12,35	11,92	14,20	12,98	11,84

	Roggen. Will u. Fresenius. (Giefsen.)	Roggen. Bichon. (Cleve.)	Buchweizen. Bichon. (Cleve.)	Mais. Letellier. (Bechelbronn).
Kali	32,76	11,43	8,74	30,8 *)
Natron	4,45	18,89	20,10	
Kalk	2,92	7,05	6,66	1,3
Magnesia	10,13	10,57	10,38	17,0
Eisenoxyd	0,82	1,90	1,05	„
Phosphorsäure	47,29	51,81	50,07	50,1
Schwefelsäure	1,46	0,51	2,16	„
Kieselerde	0,17	0,69	0,69	0,8
Sauerstoffgehalt der Basen	11,97	12,30	11,96	

*) Und Verlust.

	Gerste. Bichon.		*Hafer.* Boussing.		*Hirse.* Poleck.		*Hanfsamen.* Leuchtweifs		*Leinsamen.*
Kali	3,91	-	12,9	-	9,58	-	21,67	-	25,85
Natron	16,79	-		-	1,31	-	0,66	-	0,71
Kalk	3,36	-	3,7	-	0,61	-	26,63	-	25,27
Magnesia	10,05	-	7,7	-	7,66	-	1,00	-	0,22
Eisenoxyd	1,93	-	1,3	-	0,63	-	0,77	-	3,67
Phosphorsäure	40,63	-	14,9	-	18,19	-	34,72	-	40,11
Schwefelsäure	0,26	-	1,0						
Schwefels. Kalk			-		0,60	-	0,18	-	1,70
Chlor			0,5						
Chlornatrium					1,43	-	0,09	-	1,55
Kieselerde	21,99	-	53,3	-	59,63	-	14,04	-	0,92
Kohle u. s. w.			4,7						
Sauerstoff der Basen	11,70	-	14,95	-		-	13,88	-	12,76.

III. *Samen-Aschen mit phosphorsauren und kohlensauren Salzen.*

Eicheln *) Kleinschmidt.		*Früchte der Rofskastanie.* de Saussure.	
Kali	64,64	Kohlensaures Kali	51
Kalk	4,89	Phosphorsaures Kali	28
Bittererde	5,57	Chlorkalium und schwefelsaures Kali	3
Chlornatrium	0,98		
Phosphors. Eisenoxyd	2,61	Phosphorsaure Erden	12
Schwefelsaurer Kalk	4,73	Kieselerde	0,5
Phosphorsäure	15,62	Metalloxyde	0,25
Kieselerde	0,96	Verlust	5,25.

Die Verschiedenheit des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Leguminosen, des Pflanzencaseïns, von dem stickstoffhaltigen Be-

*) Nach Abzug der gefundenen 14,26 pC. Kohlensäure.

standtheil der Cerealien, dem Pflanzenfibrin, in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, steht offenbar mit dem gröfseren Gehalt der Samen der Leguminosen an alkalischen Basen (im Vergleich zur Menge der Phosphorsäure) in der nächsten Beziehung. Dieser Mehrgehalt an Basen bedingt die Löslichkeit des Legumins in Wasser, während das Pflanzenfibrin darin unlöslich ist. Es ist sonach Grund zu der Annahme vorhanden, dafs auch in den Leguminosen die phosphorsauren Salze im zweibasischen Zustande zugegen sind, wie in den Samen der Cerealien; das dritte Atom der Basis wäre sodann mit dem Pflanzencaseïn verbunden und erst durch die Einäscherung würde das dreifach phosphorsaure Salz sich bilden.

Bemerkenswerth ist der constant höhere Gehalt an Schwefelsäure (3,5 — 4,9 pC.) in der Asche der Erbsen, im Vergleich zu dem der übrigen Samen, der in der Asche der Bohnen 2 pC., in der Asche des Weizens und Roggens kaum 0,5 pC. übersteigt, und noch öfter ganz fehlt. Es ist wahrscheinlich, dafs auch hiervon der geringere Phosphorsäuregehalt die Ursache ist, indem der Schwefel der stickstoffhaltigen Bestandtheile bei dem Einäschern von den alkalischen Basen leichter als Schwefelsäure zurückgehalten werden kann. Läfst man die frischbereiteten Samen-Aschen, mit dreibasisch phosphorsauren Salzen, an der Luft liegen, so nehmen sie Kohlensäure auf. Diefs ist wohl der Grund warum Boussingault*) in der Asche der Saubohnen (1 pC.) und der Bohnen (3,3 pC.) Kohlensäure gefunden hat.

Bei Vergleichung der Asche des Holzes vom Aepfelbaum mit der des darauf gewachsenen Mistels fällt sogleich der bedeutende Kali- und Phosphorsäure-Gehalt der letzteren auf. Während die Asche des Aepfelbaumholzes nur 19 pC. Kali und 4 pC. Phosphorsäure enthält, finden wir in der Asche des Mi-

*) Économie rurale T. II. p. 327.

stets das *Doppelte* an Kali und das *Fünffache* an Phosphorsäure. Der Mistel scheint hiernach auf dem Baum (in Bezug auf die unorganischen Bestandtheile) die Function der Frucht zu verrichten, sofern er, wie letztere, dem Safte des Baums hauptsächlich die phosphorsauren Salze entzieht. Hierin ist gewifs die Schädlichkeit dieses Schmarotzers, seine den Ertrag der Bäume vernichtende Kraft zu suchen; weitere analytische Untersuchungen mit dieser und anderen Schmarotzerpflanzen werden darthun, in wie weit diese, bis jetzt noch vereinzelt dastehende Beobachtung, einer allgemeineren Begründung fähig ist.

Analysen der Aschen einiger Hölzer;

von *H. Böttinger* aus Heilbronn a. N.

Die nachstehenden Analysen wurden unter der Leitung des Herrn Dr. Will ausgeführt und dabei die im Vorhergehenden mitgetheilte von den Herrn Dr.Dr. Will und Fresenius ausgemittelte Methode befolgt. Das Material zu Nr. 1 (Fagus sylvatica L.) erhielt ich von Neuchatel in der Schweiz, das übrige (Pinus sylvestris u. P. Larix L.) verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Zimmer. Die Bäume Nr. 2 — 4 standen in der Nähe von Giefsen, nicht sehr weit davon finden sich übrigens die bekannten Dolomite des Uebergangskalks, sowie bedeutende Braunsteinbergwerke.

Die Aschen Nr. 2 — 4 waren sämmtlich braunschwarz und veranlafsten beim Erwärmen mit Salzsäure eine reichliche Entwicklung von Chlor.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

1. *Fagus sylvatica. L.*

6,002 Grm. Asche = 2858 Volum, gaben 0,047 Kohle und Sand und 0,066 Kieselerde.

1,199 (570 Vol.) gaben 0,037 schwefelsauren Baryt

0,991 (472 Vol.) gaben 0,022 Phosphorsäure.

1,528 (728 Vol.) gaben 0,22 phosphorsaures Eisenoxyd und 1,283 kohlensauren Kalk und 0,351 phosphorsaure Magnesia.

1,012 (482 Vol.) gaben 0,230 Chlormetalle und 0,619 Kaliumplatinchlorid.

1,054 gaben 0,262 Kohlensäure und 0,971 gaben 0,004 Chlorsilber.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	Direct gefunden:
Kali	11,80
Natron	2,15
Kalk	47,25
Magnesia	8,42
Eisenoxyd	0,60
Phosphorsäure	2,29
Schwefelsäure	1,01
Kieselerde	1,09
Chlor	0,10
Kohlensäure	24,85
Kohle und Sand	0,78
	100,34.

Berechnet man nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sands, das Chlor als Chlornatrium, die Schwefelsäure als schwefelsauren Kalk und die Phosphorsäure als $3\ PO_5$, $2\ Fe_2O_3$ und PO_5, $3\ CaO$, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	In 100 Th.		Sauerstoffgehalt der an Pflanzensäuren gebundenen Basen.
Kali	15,80	—	2,67
Natron	2,76	—	0,70
Kalk	60,35	—	16,95
Magnesia	11,28	—	4,33
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,84		
Phosphorsaurer Kalk . .	3,99		
Schwefelsaurer Kalk . .	2,30		
Chlornatrium . . .	0,21		
Kieselerde . . .	1,46		
	99,99	—	24,65.

2. *Pinus sylvestris. L. I.*

Der Baum war krank. 2,793 Grm. bei 100° getrocknetes Holz gaben 0,004 Grm. Asche = 0,143%.

1,072 Grm. gaben 0,134 Kohlensäure und 0,008 Chlorsilber.

3,034 Grm. = 2459 Volum gaben 0,183 Kohle und Sand und 0,076 Kieselerde.

0,533 Grm. (423 Vol.) gaben 0,025 schwefelsauren Baryt.

0,582 (472 Vol.) gaben 0,087 Manganoxyduloxyd, 0,025 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,270 kohlensauren Kalk und 0,258 phosphorsaure Magnesia.

0,590 (479 Vol.) gaben 0,173 Chloralmetalle und 0,070 Kaliumplatinchlorid.

Hiernach ergeben sich in 100 Theilen:

	(direct gefunden)
Kali	2,29
Natron	13,69
Kalk	26,09
Magnesia	16,24
Manganoxyduloxyd . .	14,94
Phosphorsaures Eisenoxyd .	4,29
Schwefelsäure . . .	1,60
Chlor	0,74
Kieselerde	2,50
Kohlensäure	12,50
Kohle und Sand . . .	6,03
	101,91.

Nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sands und wie bei Nro. 1 die Schwefelsäure auf Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, erhält man in 100 Theilen:

			Sauerstoffgehalt der an Pflanzensäuren gebundenen Basen
Kali	2,79	—	0,47
Natron	15,99	—	4,09
Kalk	30,36	—	8,52
Magnesia	19,76	—	7,45
Manganoxyduloxyd	18,17		
Kieselerde	3,04		
Phosphorsaures Eisenoxyd	5,10		
Schwefelsauren Kalk	3,31		
Chlornatrium	1,48		
	100,00	—	20,53.

3. *Pinus sylvestris. L. II.*

Der Baum war abgestorben, übrigens von demselben Standort wie der vorhergehende. Zur Trennung des Eisens vom Mangan wurde die Fuchs'sche Methode mit kohlensaurem Baryt gewählt.

4,203 Grm. bei 100° getrocknetes Holz gaben 0,008 Asche = 0,190 pC.

2,431 = 2201 Volum gaben 0,099 Kieselerde und 0,208 Kohle und Sand.

0,590 Asche gaben 0,085 Kohlensäure und 0,007 Chlorsilber.

0,468 (425 Vol.) gaben 0,033 schwefelsauren Baryt.

0,519 (470 Vol.) gaben 0,257 kohlensauren Kalk und 0,219 phosphorsaure Bittererde.

0,510 (462 Vol.) gaben 0,009 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,0305 Eisenoxyd und 0,030 Manganoxyduloxyd.

0,524 (475 Vol.) gaben 0,127 Chlornatrium und 0,019 Kaliumplatinchlorid.

Diefs giebt in 100 Theilen:

Kali	0,72
Natron	12,30
Kalk	27,87
Magnesia . . .	15,45
Manganoxyduloxyd . .	5,88
Eisenoxyd . . .	5,97
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,76
Schwefelsäure . .	2,28
Kieselerde	4,07
Chlor	1,18
Kohlensäure . . .	14,40
Kohle und Sand . .	8,55
	100,43.

Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand, wie Nr. 1 berechnet, erhält man:

	In 100 Th.		Sauerstoffgehalt der Basen:
Kali	0,93	—	0,15
Natron	14,59	—	3,73
Kalk	33,99	—	9,54
Magnesia . . .	20,00	—	7,74
Manganoxyduloxyd .	7,61		
Eisenoxyd . . .	7,73		
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,28		
Schwefelsaurer Kalk .	5,05		
Chlornatrium . .	2,52		
Kieselerde	5,27		
	99,97.	—	21,16.

Wenn man bei den Aschen Nro. 2 und 3 das Manganoxyduloxyd und das nicht an Phosphorsäure gebundene Eisenoxyd als Oxydul berechnet, wie sie doch wahrscheinlich in den Pflanzen enthalten waren, und man addirt den Sauerstoff derselben zu dem der übrigen freien Basen, so erhält man

bei Nro. 2 $Mn_3\ O_4$. 18,17 = MnO 16,90 = 3,79 O

Sauerstoffgehalt der übrigen Basen = 20,53

24,32.

Bei Nro. 3 Mn_3O_4. 7,61 = 7,07 MnO = 1,58 O
Fe_2O_3. 7,73 = 7,08 FeO = 1,61 O
Sauerstoffgehalt der übrigen Basen = 21,16
24,35.

4. *Pinus Larix. L.*

1,443 gaben 0,005 Asche = 0,338 pC. }
3,269 „ 0,010 „ = 0,306 „ } im Mittel = 0,322 pC.

1,3134 gaben 0,291 Kohlensäure.

0,8751 „ 0,0145 Chlorsilber.

3,6034 Asche = 2042 Volum gaben 0,2702 Kohle und Sand und 0,928 Kieselerde.

0,735 (44 Vol.) gaben 0,029 schwefelsauren Baryt.

0,7923 (449 Vol.) gaben 0,035 phosphorsaures Eisenoxyd. 0,0765 Manganoxyduloxyd, 0,2755 kohlensauren Kalk und 0,378 phosphorsaure Magnesia.

0,8311 (471 Vol.) gaben 0,232 Chlormetalle und 0,471 Kaliumplatinchlorid.

Diese Resultate berechnen sich in 100 Thl. wie folgt:

Kali	10,88
Natron	5,53
Kalk	19,31
Magnesia	7,49
Manganoxyduloxyd	9,65
Phosphorsaures Eisenoxyd	4,41
Schwefelsäure	1,22
Kieselerde	2,57
Chlor	0,40
Kohlensäure	22,15
Kohle und Sand	7,49
	101,10.

Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand wie oben:

	in 100 Theilen		Sauerstoffgehalt der freien Basen
Kali	15,24	—	2,58
Natron	7,27	—	1,86
Kalk	25,85	—	7,26 .
Magnesia	24,50	—	9,67
Manganoxyduloxyd . . .	13,51		
Phosphorsaures Eisenoxyd	6,18		
Schwefelsaurer Kalk . .	2,91		
Chlornatrium	0,92		
Kieselerde	3,60		
	99,98		21,37.

Analyse der Asche der gemeinen Esparsette (Onobrychis sativa Lan.);

von *Friedrich Buch* aus König.

Die zur Einäscherung verwendete Futterpflanze war in der französichen Schweiz, in der Nähe von Vevay, im Jahr 1843 cultivirt. Die unter der Leitung des Hrn. Dr. Will ausgeführte Analyse der Asche gab folgende Resultate:

9,240 (= 2571 Vol.) Asche gaben 0,750 Kohle und 0,076 Kieselerde.

1,560 (436 Vol.) gaben 0,061 schwefelsauren Baryt und 0,337 Phosphorsäure.

2,632 (728 Vol.) gaben 0,069 phosphorsaures Eisenoxyd, 1,161 kohlensauren Kalk und 0,493 phosphorsaure Bittererde.

2,536 (691 Vol.) gaben 1,036 Chlormetalle und 0,711 Kaliumplatinchlorid.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	direct gefund.		Nach Abzug der Kohle u. Kohlens.
Kali	5,40	—	6,75
Natron	16,27	—	20,33
Kalk	24,82	—	31,01
Magnesia	6,86	—	8,57
Chlornatrium	1,75	—	2,18
Phosphorsäure	20,06	—	25,07
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,65	—	3,31
Schwefelsäure	1,34	—	1,68
Kieselerde	0,88	—	1,10
Kohlensäure	14,43		
Kohle etc.	8,22		
	102,68	—	100,00.

Nimmt man an, dafs die Phosphorsäure und Schwefelsäure an Kalk gebunden seyen, und zwar erstere als dreibasisch phosphorsaurer Kalk, da alsdann die Quantität des Kalks genau hinreicht um beide Säuren zu binden, so hat man folgende Verhältnisse:

Kali	6,75	an Pflanzensäuren gebunden.
Natron	20,33	
Magnesia	8,57	
Phosphorsaurer Kalk	54,89	
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,87	
Schwefelsaurer Kalk	3,31	
Chlornatrium	2,18	
Kieselerde	1,10	
	100,00.	

Analysen der Samen von Pinus Picea, Pinus sylvestris und von Milium sativum;

von *Th. Poleck.*

Die zu den nachfolgenden Analysen verwendeten Samen der Pinusarten stammen von in der Umgegend von Giefsen gewachsenen Bäumen. Die wässerige Lösung der Aschen war neutral gegen Pflanzenfarben; mit salpetersaurem Silberoxyd wurden sie gelb, die Asche des Hirsen aber weifs gefällt. Die ersteren enthielten also dreibasisch-, die letztere zweibasisch phosphorsaure Salze. Die Analysen selbst habe ich unter der Leitung des Hrn. Dr. Will ausgeführt.

1. *Asche der Samen von Pinus Picea.*

4,178 (= 2205 Vol.) gaben 0,665 Kohle und Sand und 0,418 Kieselerde.

0,900 gaben 0,024 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,039 kohlensauren Kalk und 0,352 phosphorsaure Magnesia.

0,828 gaben 0,370 Chlormetalle und 0,794 Kaliumplatinchlorid.

0,765 „ 0,258 Phosphorsäure.

0,813 „ 0,010 Chlorsilber.

2. *Asche der Samen von Pinus sylvestris.*

3,7218 (= 2248 Vol.) gaben 0,622 Kohle und 0,3239 Kieselerde.

0,8526 gaben 0,0509 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,0247 kohlensauren Kalk und 0,2924 phosphorsaure Magnesia.

1;0827 gaben. 0,388 Chlornatrium und Chlorkalium, woraus 1,044 Chlorplatinchlorkalium.

0,3692 gaben 0,1415 Phosphorsäure.

3. *Asche der Samen von Milium sativum.*

1,060 gaben 0,012 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,013 kohlensauren Kalk und 0,170 phosphorsaure Magnesia.

1,399 gaben 0,209 Chlormetalle, woraus 0,530 Chlorplatinchlorkalium.

0,723 gaben 0,006 schwefelsauren Baryt und 0,110 Phosphorsäure.

1,320 gaben 0,298 Kohle und 0,599 Kieselerde.

0,958 „ 0,026 Chlorsilber.

Hieraus ergaben sich unmittelbar folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Pinus Picea		Pinus sylvest.		Milium sativ.
Kali	18,57	—	18,63	—	7,29
Natron	5,78	—	1,05	—	1,00
Kalk	1,22	—	1,55	—	0,47
Magnesia	14,34	—	12,57	—	5,84
Eisenoxyd	1,12	—	2,51	—	0,48
Phosphorsäure	33,85	—	38,27	—	13,84
Schwefelsaurer Kalk	„	—	„	—	0,46
Chlornatrium	0,49	—	„	—	1,09
Kieselerde	10,00	—	8,70	—	45,37
Kohle und Sand	15,91	—	16,71	—	22,57
	101,28	—	99,99	—	98,41.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile (Kohle und Sand) für 100 Theile der reinen Asche:

	Pinus Picea		Pinus sylvest.		Milium sativ.
Kali	21,75	—	22,37	—	9,58
Natron	6,76	—	1,26	—	1,31
Kalk	1,54	—	1,86	—	0,61
Magnesia	16,79	—	15,09	—	7,66
Eisenoxyd	1,31	—	3,01	—	0,63
Phosphorsäure	39,65	—	45,95	—	18,19
Schwefelsaurer Kalk	„	—	„	—	0,60
Chlornatrium	0,57	—	—	—	1,43
Kieselerde	11,71	—	10,44	—	59,63

Die Asche der Pinussamen enthielt unbestimmbare Mengen von Mangan.

Die Samen selbst gaben in 100 Theilen an Asche:

P. picea	P. sylvestr.	Milium sat.
4,47	4,98	3,88

Analyse der Asche des Hanfsamens (Cannabis sativa) und Leinsamens (Linum usitatissimum);

von *A. Leuchtweiss.*

Die Analyse der obigen Samenaschen, die, wie sich aus ihrem Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd ergab, zweibasisch phosphorsaure Salze enthalten, wurde von mir unter der Leitung von Hrn. Dr. Will ausgeführt.

1. *Asche des Hanfsamens.*

6,005 (= 4161 Vol.) gaben 0,809 Kieselerde u. 0,3717 Kohle.
1,099 gaben 0,003 Chlorsilber.
0,883 gaben 0,003 schwefelsauren Baryt.
0,707 gaben 0,237 Phosphorsäure.
0,932 gaben 0,319 Chlormetalle und 1,005 Chlorplatinkalium.
1,349 gaben 0,025 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,616 kohlensauren Kalk und 0,037 phosphorsaure Bittererde.

2. *Asche des Leinsamens.*

6,511 Grm. Asche (= 1620 Vol.) gaben 0,056 Kieselerde und 0,634 Kohle.
2,086 gaben 0,073 Chlorsilber.
1,816 gaben 0,050 schwefelsauren Baryt und 0,674 Phosphorsäure.
1,820 gaben 0,147 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,778 kohlensauren Kalk und phosphorsaure Bitterde.
1,820 gaben 0,739 Chlormetalle und 2,257 Chlorplatinkalium.

Hieraus ergeben sich folgende Zahlen für 100 Theile:

	Hanfsamen		Leinsamen
Kali	20,81	—	23,94
Natron	0,64	—	0,66
Kalk	25,57	—	23,41
Magnesia	0,96	—	0,21
Eisenoxyd	0,74	—	3,40
Phosphorsäure . .	33,52	—	37,11
Schwefelsauren Kalk	0,18	—	1,58
Chlornatrium . . .	0,09	—	1,44
Kieselerde	13,48	—	0,86
Kohle und Sand . .	6,19	—	9,63
	102,18	—	102,34.

Nach Abzug der Kohle bleibt für 100 Theile der reinen Asche:

	Hanfsamen		Leinsamen
Kali	21,67	—	25,85
Natron	0,66	—	0,71
Kalk	26,63	—	25,27
Magnesia	1,00	—	0,22
Eisenoxyd	0,77	—	3,67
Phosphorsäure . .	34,96	—	40,11
Schwefelsaurer Kalk	0,18	—	1,70
Chlornatrium . . .	0,09	—	1,55
Kieselerde	14,04	—	0,92
	100,00	—	100,00.

Der Hanfsamen gab bei dem Einäschern 5,60 pC., der Leinsamen 4,63 pC. feuerbeständigen Rückstand.

Analyse der Asche der Eicheln (von Quercus Robur L.);

von *Kleinschmidt.*

Die Eicheln wurden zur Einäscherung von der äufseren Schale befreit angewendet; sie stammten von Bäumen aus der Umgegend von Giefsen. Die Asche braust mit Säuren stark auf, woraus sich ergiebt, dafs die Samen der Eiche neben den phosphorsauren Salzen auch noch unorganische Basen in Verbindung mit Pflanzensäuren enthalten. Die Analyse habe ich unter der Leitung des Hrn. Dr. Will ausgeführt.

5,263 Grm. Asche gaben 0,243 Kohle und Sand, und 0,040 Kieselerde.

1,259 gaben 1,046 Chlormetalle und 3,369 Platinchlorid-Chlorkalium.

1,382 gaben 0,135 kohlensauren Kalk, 0,168 phosphorsaure Bittererde und 0,029 phosphorsaures Eisenoxyd.

0,806 gaben 0,115 Kohlensäure.

0,671 „ 0,017 Chlorsilber.

1,363 „ 0,186 Phosphorsäure und 0,091 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich in 100 Theilen:

	Ergebnifs der Analyse.		Nach Abzug der Kohlensäure etc.
Kali	51,73	—	64,64
Kalk	3,92	—	4,89
Bittererde	4,45	—	5,57
Chlornatrium	0,78	—	0,98
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,09	—	2,61
Schwefelsaurer Kalk	3,79	—	4,73
Phosphorsäure	12,50	—	15,62
Kieselerde	0,77	—	0,96
Kohlensäure	14,26		
Kohle und Sand	4,28		
	98,57		100,00.

Chemische Untersuchung einiger Getraideaschen; von *G. W. Bichon* aus Cleve.

Das Interesse, welches die Kenntnifs der Aschenbestandtheile von Culturpflanzen in physiologischer und agronomischer Beziehung darbietet, veranlafste mich, im hiesigen (Giefsen) Laboratorium die Asche von einigen Pflanzenspecien zu analysiren. Indem ich zuvörderst bemerke, dafs der bei diesen Analysen befolgte Gang von den Herrn Dr. Fresenius und Dr. Will angegeben wurde, und dafs er derselbe ist, welcher bereits in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilt ist, erlaube ich mir die Resultate dieser Untersuchung beizufügen.

Pflanzenspecies.	Weizen.	Roggen	Buch-weizen.	Gerste.	Sau-bohnen	Erbsen.
Genommene Substanz für die Hauptanalyse*)	5,440	3,783	5,370	2,510	6,508	4,388
Salzsaure Lösung im Ganzen	117,597	86,654	126,443	83,855	145,425	102,107
Salzsaüre Lösung für die Alkalien	33,988	24,165	32,150	1,569 Asche	35,210	25,100
Salzsaure Lösung für die alkalischen Erden und Eisenoxyd	36,077	25,402	42,390	21,195	46,550	25,496
Salzsaure Lösung für die Phosphor- und Schwefelsäure	22,260	25,370	16,503	22,015	31,444	21,342
Genommene Substanz für die Chlorbestimmung	1,836	—	—	—	1,000	0,862
Genommene Substanz zur Bestimmung des Asche-Gehalts	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
			Gefundene Resultate.			
Chloralkalimetalle	0,980	0,563	0,705	0,597	1,083	0,842
Kaliumplatinchlorid	0,524	0,625	0,621	1,318	0,699	1,819
Chlornatrium	0,820	0,374	0,516	0,500	0,564	0,259
Chlorkalium	0,160	0,191	0,189	0,097	0,519	0,583
Phosphòrs. Eisenoxyd	0,020	0,005	0,044	0,029	0,016	0,025
Kohlensaurer Kalk	0,116	0,139	0,213	0,038	0,269	0,192
Phosphors. Magnesia	0,591	0,320	0,510	0,174	0,483	0,257
Phosphors. Eisenoxyd	0,843	0,986	0,817	0,744	0,967	0,568
Eisenoxyd	0,368	0,412	0,466	0,476	0,433	0,251
Schwefels. Baryt	0,008	0,016	0,044	0,050	0,055	0,134 gef. in 1,293 Asche
Kieselerde	0,023	0.026	0,037	0,552 in 2,510 Asche	0,160	0,011
Chlorsilber	Spuren	—	—	—	0,060	0,134
Asche	0,105	0,097	0,085	0,095	0,160	0,120
		Gefundene Resultate auf 100 berechnet:				
Aschengehalt	2,625	2,425	2,125	2,375	4,000	3,000
Kieselerde	0,42	0,69	0,69	21,99	2,46	0,25
Eisenoxyd	0,50	1,90	1,05	1,93	1,03	0,96
Kalk	3,91	7,05	6,66	3,36	7,26	2,46
Magnesia	12,98	10.57	10,38	10,05	8,81	8,60
Phosphorsäure	46,14	51,81	50,07	40,63	37,94	34,57
Schwefelsäure	0,27	0,51	2,16	0,26	1,34	3,56
Chlor	—	—	—	—	1,48	0,31
Kali	6,43	11,43	8,74	3,91	20,82	31,19
Natron	27,79	18,89	20,10	16,97	19,06	12,76
Summe	98,44	102,85	99,85	99,10	100,20	97,66

*) Da sämmtliche Aschen so rein waren, dafs sie meistens keinen, oder

Wegen des grofsen Gehalts der Kieselerde in der Gersteanalyse, wurde der bei den Analysen befolgte Gang in so fern modificirt, dafs das zur Bestimmung der Alkalien abgewogene Quantum mit Barythydrat und ein anderer Theil Asche zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile mit Kali aufgeschlossen wurde.

Die zu dieser Untersuchung verwendeten Aschen waren sämmtlich von Getraidespecien, welche im vorigen Jahr am Unterrhein zwischen Cleve und Emmerich gewachsen waren. Eine quantitative Analyse des Bodens, worauf der Buchweizen gezogen wurde, ergab nachstehende Resultate:

Glühverlust . . .	5,30	Grm.
Kieselerde . . .	71,78	—
Kali	2,13	—
Natron	2,08	—
Eisen	3,13	—
Thonerde	7,76	—
Bittererde	0,97	—
Kalk	1,51	—
Phosphorsäure . .	0,85	—
Schwefelsäure, Chlor, Mangan } Spuren		
	95,51	Grm.

Der Boden der übrigen Getraidearten wurde quantitativ untersucht, und stets Kieselerde, Kali, Natron, Eisen, Thonerde, Kalk, Mangnesia und Mangan gefunden. Der Boden der Gerste mit Königswasser ausgekocht, dann unter Zusatz von Salzsäure bis beinahe zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, gab beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas einen geringen schwarzen Niederschlag, welcher durch Kochen mit Salpetersäure aufgelöst, sich bei Zusatz von Ammoniak bläulich färbte, mithin die Gegenwart des

---

nur einen sehr geringen Rückstand von Kohle gaben, so ist dieser gleich von der zur Analyse genommenen Quantität abgerechnet.

Kupfers andeutete; deutlicher offenbart sich das Vorhandenseyn des Kupfers durch die Reaction des Ferrocyankaliums.

Der Boden des Weizens war im vorigen Jahr mit Klee bewachsen und ist darauf mit Kuh- und Pferdemist gedüngt worden; ebenso der Roggen, auf dessen Feld zuvor Weizen gezogen wurde. Das Buchweizenland war erst Roggenland und ist auch mit Kuh- und Pferdemist gedüngt. Die Gerste ist von einem Felde, auf dem im vorhergehenden Jahr Flachs gestanden hat, und welches darnach mit Kuhmist gedüngt wurde. Die Erbsen wuchsen auf einem ehemaligen Kleeacker, der ebenfalls mit Kuhmist und die Bohnen auf Weideland, welches mit Pferdemist gedüngt wurde.

Boden - und Aschenanalysen;

von Dr. *E. Levi.*

Analyse der Liebfrauenerde in Worms.

Es scheint mir von nicht geringer Bedeutung für die Agricultur und deren Hebung und Verbesserung zu seyn, wenn die Wissenschaft Bestandtheile des Bodens und dessen, was darin erzeugt wird, durch genaue und gründliche Forschung ermittelt, die Ergebnisse dieser Forschungen veröffentlicht und auf diese Weise den Producenten die Mittel verschafft, den Boden und eben dadurch die Erzeugnisse desselben zu veredeln und zu verbessern. Diese Idee war es, welche mich veranlafste, die nachstehenden Untersuchungen möglichst genau und vollständig zu machen, und die Vorliebe für den heimischen Boden bestimmte mich zunächst zur Analyse der Liebfrauenerde, welche bekanntlich einen vorzüglichen Wein erzielt.

Durch die Güte des Hrn. Generalstaatsprocurators Parcus in Mainz erhielt ich von dieser Erde; 2 Schuh tief von der Oberfläche entnommen, zeigte sie eine röthlich braune Farbe und enthielt mehrere kleine Stücke Knochen und andere Materien, wie Steine, Holz etc., die sich auf dem ganzen Boden befinden, was daher kommen mag, dafs dieser Platz und seine Umgebung zum Theil früher als Begräbnifsplatz diente. Diese Materie sonderte ich von der übrigen Erde aus; den Rest zerrieb ich zu einem höchst feinen Pulver, trocknete dieses bei 100° und glühte es sodann, wodurch es 10,480, bei wiederholten Versuchen 9,423 und 9,080 verlor.

Bei der Analyse wurde folgender Gang beobachtet:

Die Erde wurde zuerst mit einem Gemische von kohlensaurem Kali und Natron aufgeschlossen, und aus dieser Masse die Kieselsäure bestimmt; aus der von der Kieselsäure gesonderten Flüssigkeit fällte man das Eisenoxyd und die Thonerde gemeinschaftlich, trocknete und glühte beide; alsdann wurde die Thonerde in freiem Kali aufgelöst, wodurch das Eisenoxyd ungelöst zurückblieb, endlich wurde der Kalk durch Oxalsäure und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak niedergeschlagen.

Einen anderen Theil schlofs man mit Baryt und kohlensaurem Baryt auf und bestimmte daraus das Kali und Natron. Folgendes war das Resultat:

Kieselerde	67,90
Eisen- und Manganoxyd	7,25
Thonerde	8,30
Kalk	3,11
Magnesia	1,90
Kali	3,86
Natron	5,49
	97,81.

*) Eine weitere Analyse von einer anderen Sorte Liebfrauenerde, die ich durch die Gefälligkeit des Hrn. Bandel erhielt, werde ich später mittheilen.

Analyse der Rebenasche der Liebfrauenerde und eines Wingerts in der sog. Rohrlache in Weinsheim.

Von meinem allverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Liebig, aufgefordert, auch die Reben der Liebfrauenerde und eines anderen Terrains zu analysiren, nahm ich zur Vergleichung Reben aus dem Banne von Weinsheim (eines ½ Stunde von Worms gelegenen Ortes).

Folgendes ist das Ergebnifs meiner Untersuchung:

Der Aschengehalt beider Rebenarten, welche zuerst bei gleicher Temperatur getrocknet wurden, war bei den

Liebfrauenreben	2,835	pC.
Weinsheimer	2,689	„

	Liebfrauenasche		Weinsheimer Asche
Kieselerde	1,15	—	0,00
Eisenoxyd	3,02	—	1,16
Kalk	21,69	—	31,12
Magnesia	6,56	—	5,70
Kali	12,55	—	19,28
Natron	20,65 *)	—	2,09
Phosphorsäure	3,79	—	14,41
Schwefelsäure	1,44	—	2,20
Kohlensäure	19,26	—	7,12
Chlor	1,33	—	0,41
Kohle	5,11	—	12,69
Verlust	3,45	—	3,82
	100,00	—	100,00.

*) Sollte vielleicht der grofse Natrongehalt von Dünger herrühren?

Neben obigen Bodenarten wurden noch die Aschen folgender Vegetabilien untersucht, die Resultate sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

	Bohnen aus Worms	Linsen aus Worms	Wicken a. Gießen	Haferstroh aus. Churhess.	Kaffe	Tannenholz	Spargeln
Menge der genom. Substanz.	3,165	1,775	1,230	1,342 mit KO aufgesch. 1,1561 Ba	2,130	1,658	2,352
Kieselsäure u. Kohle	0,014	0,300	0,026	—	0,063	0,387	0,752
Mit kohlensaurem Natron gekocht blieb	—	0,281	—	—	—	0,292	0,517
Kieselerde.	0,063	0,019	0,026	0,718	0,063	0,095	0,230
Schwefels. Baryt.	0,228	Spur.	0,147	0,084 aus 1,342	Spur.	0,100	0,392
Phosphorsaures Eisenoxyd.	0,028	0,062	0,021	0,045 aus 1,342	0,028	0,088	0,236
Kohlensaurer Kalk.	0,332	0,160	0,105	0,174 aus 1,342	0,136	0,928	0,550
Phosphorsaur. Magnesia.	0,780	0,096	0,285	0,168 aus 1,342	0,524	0,416	0,208
Chlorkalium und Chlornatrium.	2,544	1,140	0,846	0,540 aus 1,156	1,104	0,400	0,948
Platinchlorid-Chlorkalium.	6,368	2,560	1,947	0,725	4,648	0,620	2,496
Phosphorsäure.	0,992	0,516	0,468	—	0,239	—	0,236
Angewandte Menge zur Kohlensäurebestimmung.	1,230	0,770	0,875	1,190	0,949	0,933	1,070
Verlust.	—	—	—	0,020	0,145	0,125	0,040
Genom. Menge zur Chlorbestimmung.	1,084	1,177	0,711	0,784	0,949	1,046	1,209
Chlorsilber.	0,015	0,177	0,035	0,048	0,039	0,021	0,158
Chlornatrium.	0,700	0,360	0,252	0,319	0,488	0,212	0,128

In 100 Theilen:

	Bohnen aus Worms	Linsen aus Worms	Wicken a. Giefsen	Haferstroh a. Churhes.	Kaffe	Tannen-holz	Spargeln
Kieselsäure.	0,44	1,07	2,01	54,25	2,95	5,72	9,99
Kohlensäure.	—	15,83	—	—	—	17,61	21,98
Schwefelsäure.	2,47	—	4,10	2,15	Spur.	2,07	5,72
Eisenoxyd.	0,11	1,61	0,75	1,41	0,55	2,23	4,22
Kalk.	5,90	5,07	4,79	7,29	3,58	31,50	13,16
Magnesia.	9,03	1,98	8,49	4,58	9,01	9,19	3,24
Kali.	38,89	27,84	30,57	12,18	42,11	7,17	20,48
Natron.	11,78	10,80	10,91	14,69	12,20	6,81	2,89
Phosphorsäure.	31,34	29,07	38,05	1,94	11,24	3,07	10,03
Chlor.	0,33	3,70	1,21	1,50	1,01	0,49	3,21
Kohlensäure.	—	—	—	—	15,27	13,39	3,73
Totalsumme.	100,29	96,97	101,88	99,99	97,92	99,25	98,65

Der Aschengehalt dieser Vegetabilien ist:

Linsen	2,060
Kaffe	3,190
Wicken	2,402
Bohnen	3,292.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile.

	Linsen	Spargeln	Tannenholz	Kaffe
Kieselsäure.	1,31	13,69	8,38	3,58
Schwefelsäure.	—	7,84	3,03	Spur.
Eisenoxyd.	1,98	5,78	3,26	0,66
Kalk.	6,24	18,04	46,15	4,33
Magnesia.	2,44	4,44	13,46	10,90
Kali.	34,31	28,07	10,50	50,94
Natron.	13,30	3,96	9,97	14,76
Phosphorsäure.	35,82	13,74	4,49	13,59
Chlor.	4,56	4,40	0,71	1,22
Totalsumme.	99,96	99,96	99,95	99,98

Analyse der Fisch-Gräten.

Kalk	52,53
Magnesia	1,19
Kali	1,90
Natron	2,54
Chlor	2,21
Phosphorsäure . . .	34,09
Kohlensäure . . .	3,000
	97,46.

2 Pfund Behufs der Analyse verbrannten Reifses hinterliefsen keine Asche.

Ueber die knallsauren Salze;

von *J. Berzelius.*

Auf den Grund der analytischen Untersuchung von Gay-Lussac und Liebig betrachten wir seit 1823 das Howard'sche Knallquecksilber als eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit einer Säure, welche aus 1 Aeq. Cyan und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt wäre; Brugnatellis Knallsilber aber als eine Verbindung derselben Säure mit Silberoxyd. Nachdem aber Wöhler eine solche Säure entdeckt und die Verbindungen derselben mit jenen Metalloxyden untersucht hatte, zeigte es sich, dafs diese durchaus nicht die Eigenschaften der knallsauren Salze besitzen, und dafs sie mit diesen keine andere Aehnlichkeit haben, als dafs sie damit gleich zusammengesetzt, oder, wie man sich ausdrückt, damit isomerisch sind. Späterhin hat man versucht, sich die Grundstoffe in diesen beiden Arten von Salzen auf verschiedene Weise verbunden zu denken, aber keine von diesen Vorstellungsweisen liefs einen Grund für die charakteristischen Eigenschaften der knallsauren Salze einsehen. Zwei von

diesen Eigenschaften sind von den bis jetzt versuchten Theorien über die Zusammensetzungsart dieser Salze ohne annehmbare Erklärung gelassen worden, nämlich 1) ihre Zersetzung mit gewaltsamem Knall und mit Feuer-Phänomen, oft hervorgerufen durch höchst unbedeutende Ursachen, die nicht auf die Veränderung anderer Körper einwirken, und 2) dafs, wenn knallsaures Quecksilberoxydul oder Silberoxyd mit stärkeren Basen behandelt werden, nicht mehr als die Hälfte der metallischen Basis ausgefällt werden kann, eben so, dafs, wenn man eine Auflösung eines dieser Salze in warmem Wasser mit einer Lösung von Chlornatrium vermischt, nur die Hälfte vom Metallgehalt des Salzes als Quecksilberchlorür oder Chlorsilber niedergeschlagen wird. Zwar kann man durch Digestion mit metallischem Zink den ganzen Gehalt an Silber oder Quecksilber gegen Zink auswechseln und ein Zinksalz erhalten, welches die Eigenschaft besitzt, sich mit Knall zu zersetzen, wiewohl es dazu einer stärkeren Hitze oder eines heftigeren Stofses bedarf; aber auch aus diesem Salz kann durch ein Alkali nicht mehr als die Hälfte des Zinkgehalts als Zinkoxyd ausgeschieden werden. Die Auswechselung der Hälfte der metallischen Basis gegen Alkali bringt ein Salz hervor, welches eben so leicht und eben so heftig explodirt, wie das Metalloxydsalz, ungeachtet sich das Alkali dabei nicht reduciren läfst und dasselbe keinen Sauerstoff an die brennbaren Bestandtheile der Säure abgiebt. Daraus erhellt, dafs die Ursache des Knalls nicht in einem Verbrennungsprocefs liegt, und dafs also nicht eine mehr oder weniger leichte Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Base dieses gewaltsame Phänomen bedingt.

Hieraus will es scheinen, als habe die Hälfte des Metalls, welche sich gegen eine stärkere Basis auswechseln läfst, keinen Antheil an der knallenden Eigenschaft, während die andere Hälfte, welche nicht durch Basen abgeschieden zu werden vermag, eine wesentliche Ursache davon einschliefsen kann. Diese Hälfte

mufs sich dann in der Verbindung in einer anderen Weise befinden, als wie ein mit der Säure in Salzform verbundenes Oxyd, und es würde eine nicht leicht erklärliche Ausnahme von gewöhnlicheren Verhältnissen seyn, wenn sie, im Fall sie sich als Basis darin befände, beim Zusatz von z. B. Chlornatrium nicht ihren Sauerstoff gegen Chlor auswechselte und ausschiede, und nicht die Stelle des Metalloxyds durch Natron ersetzt werden sollte. Diese Hälfte des Metalls befindet sich daher in Bezug auf die Säure in einem ähnlichen Zustande, wie der Paarling in den gepaarten Säuren, sie folgt der Säure in ihre Verbindungen mit Basen.

Betrachten wir nun die Knallsäure als eine gepaarte Säure, so fällt es sogleich in die Augen, dafs der Paarling ein Stickstoffmetall seyn müsse, von denen alle bis jetzt bekannten die Eigenschaft besitzen, durch Erhitzen oder durch Stofs mit gewaltsamem Knall und mit Feuer-Phänomen zersetzt zu werden. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit an die 1841 der k. Akademie mitgetheilten Versuche von Dr. Plantamour, mit dem von ihm entdeckten Stickstoffquecksilber. Versuche von Mitscherlich haben gezeigt, dafs das Stickstoffquecksilber mit anderen Körpern Verbindungen eingehen kann, es fehlt also dieser Hypothese über die Natur der Knallsäure nicht die Stütze der Analogie; sie erklärt auf eine deutliche und natürliche Weise gerade die beiden Eigenschaften der knallsauren Salze, deren Ursache von den bis jetzt angenommenen Ansichten über ihre Natur nicht erklärt wird. Es wäre leicht, nach Gay-Lussac's und Liebig's Analyse eine Berechnung für die Zusammensetzung der Knallsäure festzustellen, aber es ist nicht unmöglich, dafs bei der Analyse eines so äufserst gefährlichen Körpers, der aufserdem ein so grofses Atomgewicht hat, ein oder zwei Aequivalentgewichte Wasserstoff übersehen worden seyn könnten; insbesondere da Edmund Davy, welcher später die knallsauren Salze analysirt hat, erklärt, dafs er darin 2 At. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Wasserstoff

gefunden habe. Die Stickstoffmetalle, welche durch Zersetzung der Metalloxyde mit Ammoniak gebildet werden, bestehen in Folge ihrer Bereitungsweise aus 3 Atomen Metall und 1 Aeq. Stickstoff. Daraus folgt jedoch nicht, dafs nicht auch Verbindungen der Metalle mit Stickstoff in einem gröfseren Verhältnisse existiren und auf eine andere Weise hervorgebracht werden können, und dafs die Knallsäure ein stickstoffreicheres Metall enthalten kann; sie kann z. B. nach der angeführten Analyse $= AgN + C_4\,N\,O_3 + \dot{H}$ seyn, worin das Wasseratom durch andere Basen und das Silber durch andere Metalle ausgewechselt werden kann.

Im Sinne der eben angeführten Hypothese kennen wir nicht weniger als drei Knallsäuren, in denen zwar die eigentliche Säure dieselbe ist, aber in welchen der Paarling entweder Stickstoffsilber oder Stickstoffquecksilber, oder Stickstoffzink ist, und welche durch die Namen *Silberknallsäure, Quecksilberknallsäure* und *Zinkknallsäure* unterschieden werden könnten.

Bemerkungen zu obiger Notiz.

Was die hier ausgesprochene Ansicht von Berzelius betrifft, dafs das Knallsilber oder Knallquecksilber möglicher Weise 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff enthalten könne, so genügt es auf meine und Gay-Lussac's gemeinschaftlich angestellte Analyse (Annal. de chim. et de phys. Bd. XXV S. 294) zu verweisen, um die Unwahrscheinlichkeit dieser Voraussetzung darzuthun. Wir hatten damals gerade auf die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes die gröfste Sorgfalt verwendet; da wir aber in fünf Verbrennungen von 930 Milligr. Knallsilber in der ersten keine Spur, in der zweiten 4 Milligr., in der dritten 1 Milligr., in der vierten 12 und in der fünften 2 Milligr. Wasser erhielten, anstatt 17,6 Milligr., die wir hätten erhalten müssen, wenn

das Knallsilber 1 Aeq. Wasserstoff enthalten hätte, so wurde hierdurch der Wasserstoffgehalt mehr wie zweifelhaft. Weitere Beweise für seine Abwesenheit gab die Zersetzung des Knallsilbers mit schwefelsaurem Kali in der Hitze.

Um die ganz untergeordnete Eigenschaft der leichten Zersetzbarkeit des Knallsilbers zu erklären, mufs man nach Berzelius die Bildung eines Stickstoffmetalls unter Umständen für wahrscheinlich halten, die sonst, ich meine hier die Gegenwart eines starken Ueberschusses von Salpetersäure, die Erzeugung derselben verhindern; man mufs die Existenz von *Stickstoffmetallen* annehmen, welche gleiche Aequivalente Metall und Stickstoff enthalten, Verbindungen, welche ganz unbekannt sind; man mufs zuletzt eine aus C_4 N O_3 + H O bestehende, mit wasserfreier Alloxansäure gleich zusammengesetzte, aber von derselben in den Eigenschaften verschiedene Säure annehmen, die sich nicht darstellen läfst. Es sind diefs drei Voraussetzungen, die aller innern Gründe entbehren.

Ich weifs überhaupt nicht, ob es jemals möglich seyn wird, die gröfsere oder geringere Zersetzbarkeit einer Verbindung aus ihrer Constitution zu erklären; da diese Eigenschaft nicht in der Ordnungsweise der Atome, sondern in der gröfseren oder geringeren Kraft gesucht werden mufs, welche die Elemente des zusammengesetzten Atoms zu einer Gruppe zusammenhält.

Der Widerstand, den die Verbindung äufseren Ursachen entgegensetzt, welche die Ordnungsweise der Atome zu ändern streben, steht in gradem Verhältnifs zu der Stärke ihrer Anziehung; ist die Anziehung schwach, so ist die Zersetzung leicht, ist sie stark, so ist der Widerstand gegen äufsere Agentien gröfser.

Die einfache Vergleichung der Eigenschaften der Cyansäure mit denen der Cyanursäure, macht vielleicht die Eigenschaften der Knallsäure und ihrer Verbindungen weniger auffallend.

Die *Cyanursäure* kann dargestellt, in Wasser und Säuren umkrystallisirt werden, ohne die geringste Veränderung.

Die *Cyansäure* zerfällt mit Wasser in Berührung augenblicklich in Kohlensäure und Ammoniak, sie kann aus ihren Salzen nicht dargestellt werden.

Die Knallsäure ist nicht darstellbar, sie zerlegt sich augenblicklich, wenn sie durch Säuren aus ihren Salzen abgeschieden wird; die Elemente der Cyansäure theilen sich in die Bestandtheile des Wassers, die der Knallsäure in die Elemente der Säuren.

Das *cyanursaure Silberoxyd* verträgt 300° ohne Zersetzung.

Das *cyansaure Silberoxyd* wird bei dieser Temperatur unter *Feuererscheinung* und Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs wie 2 : 1 und unter Zurücklassung von Halbcyansilber zersetzt.

Das *knallsaure Silberoxyd* wird bei dieser Temperatur unter *Feuererscheinung* und *Detonation* und Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas, im Verhältnifs wie 2 : 1 und unter Zurücklassung von Halbcyansilber zerlegt.

Wie man leicht sieht, ist die Kraft, welche die Elemente in diesen drei ganz gleich zusammengesetzten Präparaten zusammenhält, höchst ungleich, und der Unterschied zwischen dem Verhalten des cyanursauren und cyansauren Silberoxyds nicht gröfser wie das des cyansauren und knallsauren Silberoxyds.

So lange die Bildung der aus dem Knallsilber durch Salzsäure und Schwefelwasserstoffsäure entstehenden chlor- und schwefelhaltigen Säuren, neben der Blausäure nicht erklärt ist, werden alle Bemühungen, zu einer bestimmten Ansicht über die Constitution desselben zu gelangen, unfruchtbar bleiben. Oxalsaures Silberoxyd detonirt beim Erhitzen wie Knallsilber und pikrinsalpetersaures Bleioxyd verhält sich gegen Stofs und Wärme wie Knallquecksilber. *J. L.*

Ueber das Atomgewichts des Eisen;

von *Berzelius*.

(Aus der Öfversigt af Kongl. Vetnsk. Akadem. Förhandlingar, 1844. Nr. 3.)

Die erste genauere Bestimmung des Atomgewichts des Eisens wurde von mir 1809 versucht, und die Versuche darüber sind in den Afh. i Fysik, Kemi och mineralogi, III., 218 beschrieben worden. Zu diesen Versuchen wurde theils Stahldraht, theils Nageleisen angewandt. Der darin befindliche Gehalt an Kohle wurde auf die Weise bestimmt, dafs ich das Eisen in Salzsäure auflöste, das sich entwickelnde Wasserstoffgas in Sauerstoffgas über Kalkwasser verbrannte, die gebildete kohlensaure Kalkerde aufsammelte, und daraus den Kohlengehalt berechnete. Eine andere Portion desselben Eisens wurde in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht. Dadurch ergab sich, nach Abrechnung des Kohlegehalts, die Zusammensetzung des Eisenoxyds zu 69,34 Proc. Eisen und 30,66 Proc Sauerstoff, als Mittelzahl von 6 Versuchen. Daraus wurde das Atomgewicht des Eisens zu 339,205 berechnet. Es war damals eben bekannt geworden, dafs die Kieselsäure reducirt und ihr Radical mit dem Eisen verbunden werden kann, aber der Sauerstoffgehalt dieser Säure wurde erst 15 Jahre nachher ausgemittelt. Unbekannt war damals auch, dafs sich bei der Auflösung eines kieselhaltigen Eisens auch ein nicht unbedeutender Theil der Kieselsäure neben dem Eisen auflöst, und da bei diesen Versuchen nur eine unbedeutende Spur von Kieselsäure unaufgelöst blieb, so wurde angenommen, dafs die Gegenwart des Kiesels in dem Eisen keinen wesentlichen Einflufs auf die Veränderung des aus den Versuchen berechneten Atomgewichts vom Eisen habe. Das aus diesen Versuchen abgeleitete Atomgewicht ist nachher in der Wissenschaft angenommen worden. Durch einen Versuch von Magnus, welcher Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirte und fand, dafs das

Eisenoxyd 30,671 Proc. Sauerstoff gab, wurde dieses Atomgewicht weiter bestätigt. Kurz darauf erklärte jedoch Stromeyer, dafs das Eisenoxyd nach seinen Versuchen nicht mehr als 30,16 Proc. Sauerstoff enthalte, das Eisen also ein höheres Atomgewicht habe, wie das angenommene.

Im Laufe des letzten Jahres theilte Wackenroder die Versuche mit, woraus Stromeyer's Zahl abgeleitet worden war, und bei denen Wackenroder als Eleve assistirt hatte, so wie auch einige von ihm allein ausgeführte Versuche, nach denen das Eisenoxyd als Mittelzahl nicht mehr als ungefähr 30 Proc. Sauerstoff enthalten könne. Diese Versuche waren durch Reduction des Eisenoxyds in Wasserstoffgas angestellt, und Wackenroder läfst es dahin gestellt seyn, ob das durch Zink und Schwefelsäure entwickelte und ungewaschene Wasserstoffgas, welches er zur Reduction anwandte, in dem Eisen etwas abgesetzt habe, welches das von ihm erhaltene abweichende Resultat veranlafst hätte.

Diese Angabe bewog mich, Hrn. L. Svanberg aufzufordern, eine neue und gründliche Untersuchung über das Atomgewicht des Eisens vorzunehmen, wodurch die vorliegende Arbeit, von den Herren Svanberg und Norlin gemeinschaftlich ausgeführt, veranlafst worden ist.

Ihre Versuche sind von zweierlei Art: 1) die Oxydation des Eisens durch Salpetersäure, Verdunsten des salpetersauren Eisenoxyds bis zur Trockne und Glühen des Rückstandes, und 2) die Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoffgas, welches mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali gewaschen, und nachher mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach beiden Methoden wurden sieben Versuche ausgeführt.

Bei den Oxydationsversuchen glaubten sie zu finden, dafs wenn sie in Platintiegeln angestellt wurden, der katalytische Einflufs des Metalls im Glühen einen geringen Verlust an Sauerstoff im Eisenoxyd an den Punkten veranlasse, wo es unmittelbar das

Platin berührt. Sie halten daher nur die Versuche für gut, welche sie in Glaskolben anstellten, in denen auch zuletzt das Glühen ausgeführt wurde. Nach diesen sieben Versuchen wurde das Atomgewicht des Eisens im Minimum = 348,72 und im Maximum = 349,523 erhalten.

Die Reductionsversuche geschahen mit Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaafsregeln, so dafs sowohl das Eisen völlig reducirt, als auch die Condensation von Gas in dem reducirten Eisen verhindert wurde. Hierdurch wurde das Atomgewicht des Eisens im Minimum = 350,093, und im Maximum = 350,828 erhalten. Die Mittelzahl von allen vierzehn Versuchen giebt das Atomgewicht des Eisens für dem luftleeren Raum = 349,809. Daraus folgt, dafs das Eisenoxydul 22,2436 und das Eisenoxyd 30,0114 Proc. Sauerstoff enthält.

Da dieses Resultat fast um 10 von dem bisher angenommenen Atomgewicht abweicht, so glaubte ich Svanberg's und Norlin's Resultat durch eigene Versuche prüfen zu müssen.

Zu diesen Versuchen wandte ich ein Eisen an, welches in der Gufsstahlfabrik des verstorbenen Bergraths Broling in kleinen Stücken mit metallfreiem Glas und Eisenoxydul gemengt und darauf mit Coaksfeuer in einem Tiegel von feuerfestem Thon niedergeschmolzen worden war, wodurch es so viel wie möglich durch den Einflufs des Eisenoxyduls während des Schmelzens von Kohle und Kiesel befreit wurde. Dieses Eisen löste ich in Salpetersäure, verdunstete die Lösung in einem Platintiegel zur Trockne, und glühte den Rückstand in dem bedeckten Tiegel. Es wurden zwei Versuche angestellt, die das Atomgewicht des Eisens = 350,27 und 350,369 gaben, Zahlen, die zwischen das Minimum und Maximum der von Svanberg und Norlin gefundenen fallen, so dafs sie deren Richtigkeit bestätigen. Um zu erkennen, ob bei den älteren Versuchen die Kieselsäure das abweichende Resultat veranlafst habe könne, löste ich ein Stück von einem gereinigten, sehr dünnen Eisenblech

von dem Werke zu Skebo in Salpetersäure auf, filtrirte die Lösung, verdunstete sie und glühte den Rückstand. Als ich dann das Oxyd nach der gewöhnlichen Methode für die Abscheidung der Kieselsäure untersuchte, zeigte sich, dafs es eine nicht unbedeutende Menge von dieser Säure enthielt.

Ueber das Atomgewicht des Zinks;

von *Axel Erdmann.*

(Aus der Öfver. af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1844. Nr. 1.)

Die Kenntnifs derjenigen Gewichts-Quantität von einem jeden Grundstoff, welche sich mit 100 Theilen Sauerstoff vereinigt, oder die, welche wir das *Atomgewicht* des Körpers nennen, ist für die Chemie von der gröfsten Wichtigkeit. Die ersten Versuche zur Bestimmung dieser Zahl für das Zink wurden vor 34 Jahren von Gay-Lussac angestellt. Zwei Jahre nachher wurden sie von Berzelius mit vollkommen demselben Resultat wiederholt. Nach diesen Versuchen wurde das Atomgewicht des Zinks = 403,226 erhalten, eine Zahl, die seitdem in der Wissenschaft angenommen worden ist.

Im Jahr 1840 unternahm Dumas eine Revision des Atomgewichts des Kohlenstoffs, wobei er dasselbe bedeutend niedriger fand, als man es vorher aus dem specifischen Gewicht des Kohlensäuregases berechnet hatte. Mit besonderer Rücksicht auf eine ältere, durch sehr genaue Versuche bereits widerlegte Hypothese, dafs die Atomgewichte aller Grundstoffe gerade Multiplen in ganzen Zahlen von 12,5, d. h. von der Quantität Wasserstoff seyen, mit welcher sich 100 Theile Sauerstoff vereinigen,

erklärte Dumas bei dieser Gelegenheit, dafs eine Revision der Atomgewichte der Grundstoffe um so mehr erforderlich wäre, als er diese Hypothese, ungeachtet der gegen sie streitenden Versuche, dennoch für richtig halte. Spätere Versuche haben zwar wiederum die Grundlosigkeit dieser Annahme dargelegt, aber da nicht zu leugnen ist, dafs wir jetzt durch Versuche viel genauere Zahlenverhältnisse zu erlangen im Stande sind, als diefs vor 30 Jahren möglich war, so werden alle Bemühungen, welche die Prüfung und die Erreichung einer möglichst grofsen Genauigkeit der Zahlen zum Zweck haben, welche die Atomgewichte der einfachen Körper ausdrücken, von grofser Wichtigkeit. Dabei stellen sich jedoch nicht alle, die solche Versuche unternehmen, vor, wie viele Schwierigkeiten zu überwinden sind, wenn es sich um die Erreichung der möglichst gröfsten Genauigkeit handelt, und wir haben Beispiele, wo die neuen corrigirten Bestimmungen weit mehr von der richtigen Zahl abwichen, wie die Zahlen, zu deren Berichtigung sie vorgenommen worden waren. Ein Beispiel der Art, bietet das Atomgewicht des Zinks dar.

Ein französischer Chemiker, Jacquelain, bestimmte das Atomgewicht des Zinks durch Messung des Volums Wasserstoffgas, welches ein bestimmtes Gewicht Zink bei seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Indem er dann das specifische Gewicht des Wasserstoffgases zu 0,0624 berechnete, anstatt 0,0688, wie es gefunden worden ist, erhielt er das Atomgewicht des Zinks = 414,0. Mit dem richtigen specifischen Gewicht des Wasserstoffgases würde es noch höher geworden seyn. Als er nachher einsah, dafs die Beschaffenheit der Versuche keine Zuverlässigkeit gestatte, wiederholte er 1843 *) seine Versuche durch Oxydation des gewöhnlichen, im Handel

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII. 194.

vorkommenden Zinks, indem er dasselbe in Salpetersäure auflöste, die Lösung verdunstete und den Rückstand glühte. Die fremden Einmengungen, welche er durch die Analyse des Metalls fand, und welche er ihrer Quantität nach bestimmte, wurden abgezogen, und auf diese Weise erhielt er wiederum das Atomgewicht = 414,0. Einige Monate nachher erklärte Favre*) in der französischen Akademie der Wissenschaften, dafs auch er Versuche über denselben Gegenstand angestellt habe, und dafs er durch die Analyse des reinen oxalsauren Zinkoxyds zu dem Resultat gekommen sey, dafs das Atomgewicht des Zinks ein gerades Multiplum von dem Aequivalent des Wasserstoffs mit 33, d. h. 12,5 × 33 = 412,5 wäre.

Da es nichts Ungewöhnliches ist, dafs die neuesten Angaben ohne alle Kritik als die richtigeren Eingang in die Wissenschaft finden, so unternahm Hr. Erdmann eine Untersuchung, um die Zuverlässigkeit der neuen Zahlen zu prüfen. Er wandte dazu ein Zink an, welches in einer Porcellan-Retorte destillirt worden war, und welches er mit Salpetersäure in Zinkoxyd verwandelte. Dadurch erhielt er für das Atomgewicht des Zinks die Zahl 410, bei einigen Versuchen ein wenig darüber, bei anderen ein wenig darunter. Aber das so erhaltene Oxyd war nicht frei von Bleioxyd, indem das im Handel vorkommende Zink Blei enthält, und das Blei, wiewohl weit weniger flüchtig als Zink, nach den Gesetzen für die Destillation gemengter Körper in dem Gas des Zinks abdunstet und mit diesem condensirt wird, wodurch also die Destillation diese Metalle nicht vollkommen von einander scheiden kann; dabei ist das Atomgewicht des Blei's mehr als drei Mal gröfser wie das des Zinks. Er bereitete daher ein vollkommen reines Zinkoxyd, mengte dieses mit Zucker, verkohlte das Gemenge durch Erhitzen desselben in einem bedeckten Tiegel bis zum gelinden Glühen, legte das so

*) Dies. Ann. Bd. XLVIII. S. 193.

mit Kohle gemengte Oxyd in ein Porcellanrohr, setzte dieses einer sehr hohen Temperatur aus, und reducirte daraus das Zink in einem Strom von Wasserstoffgas. Das dadurch erhaltene reine Zink wurde dann zur Oxydation angewandt und der aufgenommene Sauerstoff bestimmt. Aber dabei zeigte es sich, dafs der Versuch nicht in einem Platin-Tiegel angestellt werden kann, weil sich das Platin, wenn nach beendigtem Versuch das Zinkoxyd herausgenommen wird, an allen den Stellen blau gefärbt zeigt, wo es mit dem Zinkoxyd in Berührung gewesen war, herrührend von gebildetem Zinkplatin, was Veranlassung wird, dafs das Atomgewicht zu hoch ausfällt.

Als die Versuche in einem Porcellantiegel gemacht wurden, konnte diese Quelle der Unrichtigkeit vermieden werden.

Vier Versuche gaben nun das Atomgewicht des Zinks zu 406,249, 406,519, 406,649 und 406,947. Die Mittelzahl der Decimalen, deren Abweichungen bei allen Versuchen den sogenannten unvermeidlichen Beobachtungsfehlern entsprechen, ist 0,591, so dafs also aus diesen Versuchen für das Zink ein Atomgewicht von 406,591 folgt, was also nur um 3,365 höher ist, wie das ältere angenommene.

Erdmann hat hiernach berechnet die Znsammensetzung des *Zinkoxyds* zu:

			Alte Zahlen
Zink	80,26	—	80,13
Sauerstoff	19,74	—	19,87,

des *Schwefelzinks* zu:

Zink	66,91	—	66,72
Schwefel	33,09	—	33,28,

des *schwefelsauren Zinkoxyds* zu:

Zinkoxyd	50,26	—	50,10
Schwefelsäure	49,74	—	49,90.

Ueber Schwefelcalcium;
von *H. Rose.*

(Bericht über die Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse der Berliner Akademie vom 15. April.)

Der Verfasser suchte vor einiger Zeit zu zeigen, dafs die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, sondern durch dasselbe in Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelmetall und in Hydrate der Erden zerfallen, welche wie beim Schwefelbarium sich mit Schwefelmetall verbinden können. Durch die verschiedene Löslichkeit der entstandenen Producte im Wasser lassen sich dieselben von einander trennen.

Da von den drei alkalischen Erden die Kalkerde die schwerlöslichste ist, so bleibt bei Behandlung des Schwefelcalciums mit Wasser die gröfste Menge des gebildeten Kalkerdehydrats ungelöst zurück, während das Sulphhydrür aufgelöst wird.

Berzelius hält es für wahrscheinlich, dafs die Gegenwart von Kohle, mit welcher das Schwefelcalcium gemengt ist, wenn man es durch Glühen von schwefelsaurer Kalkerde mit Kohle bereitet hat, hierbei eine wirksame Rolle spiele, weil Schwefelcalcium durch Behandlung von gebrannter Kalkerde mit Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur erhalten, sich anders zu verhalten scheine.

Indessen auch bei diesem Schwefelcalcium findet dieselbe Zersetzung statt, wenn es mit Wasser behandelt wird. Letzteres löst zuerst Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und endlich nur reines Kalkwasser auf, während Kalkerdehydrat zurückbleibt, das bei seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt.

Es glückte Hrn. H. Rose nicht, bei seinen Versuchen im

Kleinen, eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalkerdehydrat zu erhalten, die bei der Bereitung der Soda sich erzeugen, und bei der Behandlung derselben mit Wasser ungelöst zurückbleiben soll, wie allgemein von den Sodafabricanten angegeben wird.

Die Zersetzung des Schwefelcalciums durch Wasser erklärt die Entstehung der nicht unbedeutenden Menge von einer höheren Schwefelungsstufe des Natriums, welche man bei der Behandlung der rohen Soda mit Wasser erhält, wenn aus derselben kohlensaures Natron dargestellt werden soll. Bei der Einwirkung des Wassers auf das Schwefelcalcium der rohen Soda entsteht Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, das sich durch das aufgelöste kohlensaure Natron in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und in kohlensaure Kalkerde zersetzt. Ersteres verwandelt sich leicht durch die oxydirende Einwirkung der Luft in eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums, welche sich in der Mutterlauge des kohlensauren Natrons findet.

Andrerseits enthält diese Mutterlauge besonders ätzendes Natron, das durch Einwirkung des aus dem Schwefelcalcium sich erzeugenden Kalkerdehydrats auf die verdünnte Auflösung des kohlensauren Natrons entstehen kann. Wenn sich die höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet hat, so kann sie neben Natronhydrat bestehen, ohne an letzteres selbst bei erhöhter Temperatur den Ueberschufs des Schwefels abzugeben.

Ausgegeben am 6. Juli 1844.

